

**MESSUNG DES STARK-EFFEKTES AN
CaCl UND CaBr MOLEKÜLSTRAHLEN
MIT HILFE VON
MIKROWELLEN-LASER-DOPPELRESONANZ-
EXPERIMENTEN**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Stefan Kindt
aus Fürstenberg/Havel

1984



**MESSUNG DES STARK-EFFEKTES AN
CaCl UND CaBr MOLEKÜLSTRAHLEN
MIT HILFE VON
MIKROWELLEN-LASER-DOPPELRESONANZ-
EXPERIMENTEN**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Stefan Kindt
aus Fürstenberg /Havel

1984

1. Referent: Prof. Dr. T.Törring
2. Referent: Prof. Dr. G.Simonsohn

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 21. März 1984

Inhaltsverzeichnis	Seite
Kapitel I Einleitung	6
Kapitel II Theoretische Grundlagen	
II 1 Die elektronische Struktur der Calciummono- halogenide	9
II 2 Die Rotationsstruktur	14
II 3 Die Spin-Rotations-Feinstruktur	18
II 4 Die Hyperfeinstruktur	20
II 5 Der Stark-Effekt	26
II 6 Die Berechnung von Energieeigenwerten	30
Kapitel III Experimenteller Aufbau	
III 1 Prinzip des Doppelresonanz-Experimentes	37
III 2 Erzeugung des Molekülstrahls	41
III 3 Der optische Aufbau	45
III 4 Der Mikrowellen-Aufbau	49
Kapitel IV Messungen am $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$	
IV 1 Stand der Forschung	52
IV 2 Optische Spektren	55
IV 3 Doppelresonanz-Experimente	
IV 3 1 Hyperfeinstruktur-Messungen	59
IV 3 2 Stark-Effekt-Messungen	63
Kapitel V Messungen am $^{40}\text{Ca}^{79}\text{Br}$	
V 1 Stand der Forschung	69
V 2 Optische Spektren	71
V 3 Doppelresonanz-Experimente	
V 3 1 Hyperfeinstruktur-Messungen	74
V 3 2 Stark-Effekt-Messungen	77

	Seite
Kapitel VI	Interpretation der gemessenen elektrischen Dipolmomente
VI 1	Einleitung 80
VI 2	Das Rittner-Modell 82
VI 3	Das modifizierte Rittner-Modell 86
VI 4	Diskussion der Ergebnisse 94
Kapitel VII	Zusammenfassung 101
Anhang 'A'	Matrixelemente der Fein- und Hyperfeinwechselwirkung und des Stark-Effektes in einer $b_{\beta J}$ Basis 104
'B'	Liste der zitierten Literaturstellen 107

I Einleitung

I Einleitung

In der Molekülphysik hat die Spektroskopie an Radikalen in den letzten Jahrzehnten verstärkt an Gewicht gewonnen. Radikale sind physikalisch stabile Verbindungen, die jedoch wegen ihrer nicht abgeschlossenen Elektronenschale meistens chemisch instabil sind. Sie treten somit im allgemeinen nur als kurzlebige Zwischenprodukte chemischer Reaktionen auf.

Da die elektronische Struktur dieser reaktiven Zwischenprodukte den Ablauf der gesamten chemischen Reaktion bestimmt, ist eine detaillierte Kenntnis der Radikale eine notwendige Voraussetzung zu einem tieferen Verständnis der betreffenden chemischen Umwandlung.

Seitdem Radikale in interstellaren Gaswolken und in den Atmosphären bestimmter Typen von Sternen nachgewiesen wurden, besteht auch ein dringendes Interesse von astrophysikalischer Seite an experimentellen Daten zur Struktur und zu den Spektren dieser Verbindungen.

Von den zweiatomigen "open-shell"-Radikalen besitzen solche mit nur einem ungepaarten Elektron in einem σ -Orbital die einfachste mögliche Struktur, nämlich einen $^2\Sigma$ -Grundzustand. Eine Gruppe von Verbindungen, die zu dieser Klasse von Molekülen gehört, sind die Erdalkalimonohalogenide.

Die Erdalkalimonohalogenide stoßen wegen ihrer im Prinzip einfachen Struktur auf großes theoretisches Interesse: sie bestehen aus zwei Ionen mit jeweils einer abgeschlossenen äußeren Elektronenschale (Metall⁺⁺ und Halogen⁻) und einem einzelnen ungepaarten Valenzelektron, welches hauptsächlich am Metall-Ion lokalisiert ist.

Die Erdalkalimonohalogenide bilden somit das molekülphysikalische Analogon zu den Alkali-Atomen, deren Struktur ihrerseits von der Theorie bereits mit guter Genauigkeit beschrieben wird. Trotz ihres im Prinzip einfachen Aufbaus ist es jedoch bei den Erdalkalimonohalogeniden zum Beispiel noch nicht gelungen, die beobachtete Hyperfeinstruktur durch ein konsistentes, für alle Moleküle dieser Gruppe gültiges Modell zu beschreiben.

Erste Beobachtungen der optischen Spektren dieser Moleküle wurden schon im Jahre 1869 veröffentlicht /Boi 69/, quantitative spektroskopische Untersuchungen folgten am Anfang dieses Jahrhunderts /Olm 08/, /WBa 28/. Die Kurzlebigkeit dieser Radikale und die Komplexität ihrer Spektren führten jedoch dazu, daß es erst hundert Jahre nach deren ersten Beobachtung gelang, Details dieser Spektren, wie zum Beispiel die Rotationsstruktur, aufzulösen und zu analysieren.

Durch die Einführung der hochauflösenden Laserspektroskopie kam es dann im Laufe des letzten Jahrzehnts zu einer drastischen Erweiterung der Kenntnisse über die Struktur der Erdalkalimonohalogenide. Mit Hilfe dieser neuen Techniken gelang es für eine Vielzahl von Radikalen dieser Gruppe auch die feineren Details der optischen Spektren (zum Beispiel Spin-Rotations-Feinstruktur, Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung) aufzulösen. In diesem Zusammenhang sind besonders die hochpräzisen Molekülstrahl-Experimente von W.J. Childs und L.S. Goodman /CGo 33/ zu erwähnen.

Trotz dieser umfangreichen Daten über die Struktur der Erdalkalimonohalogenide wurden bisher noch keine präzisen Werte der elektrischen Dipolmomente dieser Radikale veröffentlicht. Allein für das Ca^{35}Cl liegt eine experimentelle Abschätzung vor /Dag 82/. Doch gerade das elektrische Dipolmoment enthält direkte Informationen über die elektronische Ladungsverteilung und damit auch über die Struktur der chemischen Bindung in dieser Gruppe von Molekülen.



Bestehende Bindungsmodelle (zum Beispiel /KMa 82/) könnten durch Vergleich mit den experimentellen Werten des elektrischen Dipolmomentes einem empfindlichen Test unterzogen werden.

Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, durch eine präzise Messung des elektrischen Dipolmomentes der Calciummonohalogenide Ca^{35}Cl und Ca^{79}Br mittels eines Molekülstrahlexperimentes eine systematische Untersuchung der Struktur der chemischen Bindung der Erdalkalimonohalogenide einzuleiten.

II Theoretische Grundlagen

- II 1 Die elektronische Struktur der
Calciummonohalogenide
- II 2 Die Rotationsstruktur
- II 3 Die Spin-Rotations-Feinstruktur
- II 4 Die Hyperfeinstruktur
- II 5 Der Stark-Effekt
- II 6 Die Berechnung von Energieeigenwerten

II Theoretische Grundlagen

II 1. Die elektronische Struktur der Calciummonohalogenide

Die Calciummonohalogenide (CMH) bilden eine Klasse von physikalisch stabilen, jedoch chemisch instabilen Verbindungen. Bei Zimmertemperatur führt die Reaktion zweier dieser Moleküle zu einer Disproportionierung: unter Freisetzung eines Calcium Atoms bildet sich das stärker gebundene Dihalogenid.

Die Bindung der Calciummonohalogenide im Grundzustand und in den bisher untersuchten angeregten Zuständen ist annähernd vollständig ionisch /BFP 81a/. Der Übertrag eines Valenzelektrons vom Calcium zum Halogen führt zu der folgenden einfachen Struktur: es liegen zwei Ionenrümpfe vor mit abgeschlossenen Elektronenschalen ($\text{Ca}^{++} 1s$ und $\text{Halogen}^{-} 1s$) plus ein einzelnes, nichtbindendes Valenzelektron, welches fast ausschließlich am Calciumion lokalisiert ist.

Im elektronischen Grundzustand des Moleküls wird sich das Valenzelektron hauptsächlich im $4s^2S$ Grundzustand des Ca^{+} Ions befinden. Die elektronisch angeregten Zustände des Moleküls ergeben sich durch Anheben des Valenzelektrons in die energetisch höher liegenden Niveaus des Ca^{+} Ions ($3d^2D$, $4p^2P$, ...). Dies hat zur Folge, daß im Bereich des Gleichgewichtskernabstandes sich die Potentialverläufe der elektronisch angeregten Molekülzustände annähernd durch einfaches Parallelverschieben der Potentialkurve des Grundzustandes ergeben (siehe Abb. II 1).

Für r (Kernabstand) gegen unendlich ist der Potentialverlauf des Grundzustandes korreliert mit der Energie des Ionenpaares $\text{Ca}^{+} (2s) + \text{Hal}^{-} (1s)$. Trotz der ionischen Bindung dissoziiert der Grundzustand in neutrale Teilchen. Dieses liegt an einer

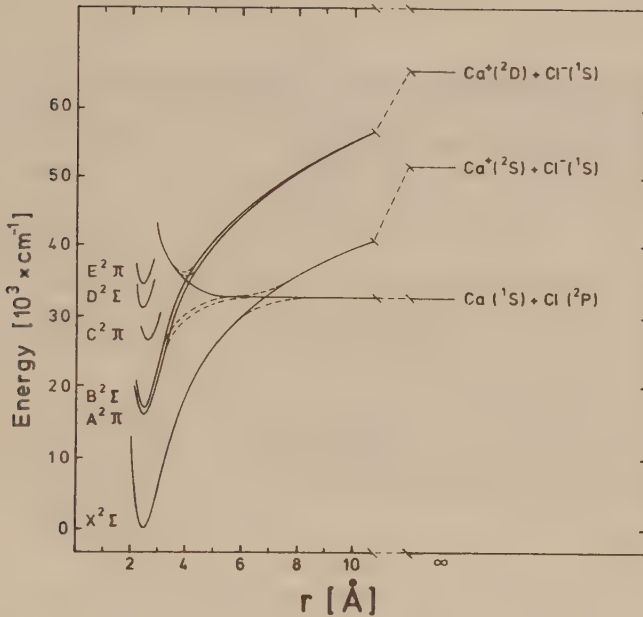


Abb. II 1 Schematischer Verlauf der Potentialkurven der unteren elektronischen Zustände des Calciummonohalogenids CaCl

vermiedenen Potentialkreuzung der ionischen Kurve mit dem repulsiven Potentialverlauf der neutralen Atome. Der Übergang von der kovalenten zur ionischen Bindung findet im Grundzustand bei einem Kernabstand von $r \approx 6 \text{ Å}$ statt /BKM 80a/.

Im elektronischen Grundzustand des Moleküls befindet sich das Valenzelektron im energetisch niedrigsten Zustand des Ca^+ -Ions, in einem 4s-Niveau. Durch Polarisation im Feld des Liganden wird das Valenzelektron vom negativen Halogen-Ion abgestoßen. Die dadurch verzerrte Ladungsverteilung des Elektrons wird quanten-

mechanisch durch eine Überlagerung von atomaren Orbitalen des Ca^+ -Ions dargestellt.

z.B. für den elektronischen Grundzustand:

$$\psi_{\text{Ca}^+} = a | 4s \rangle + b | 3d \rangle + c | 4p \rangle$$

$$\text{mit } (a^2 + b^2 + c^2) = 1$$

Der elektronische Grundzustand der Calciummonohalogenide ist ein $^2\Sigma^+$. Die Kopplung der im Molekül vorhandenen Drehimpulse (Elektronenspin $\vec{S}$, Kernspin $\vec{I}$ und Molekülrotation $\vec{N}$) wird durch den Hundschen Kopplungsfall " b " beschrieben (Abb. II 2). Im Rahmen des Vektormodells koppeln die Drehimpulse in der Reihenfolge der Stärke der gegenseitigen Wechselwirkung. Zuerst koppelt der Vektor der Molekülrotation $\vec{R}$ mit $\vec{L}$, der Komponente des gesamten elektronischen Bahndrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse, um $\vec{N}$ zu ergeben. Da wir im folgenden nur Σ Zustände betrachten, d.h. $\Lambda = 0$, ist hier der resultierende Vektor $\vec{N}$ identisch mit $\vec{R}$. An diesen Drehimpuls koppelt nun der Spin des Valenzelektrons, um den Vektor $\vec{J}$ zu ergeben. Zu diesem $\vec{J}$ muß jetzt noch der Kernspin $\vec{I}$ vektoriell addiert werden, um den Gesamtdrehimpuls des Moleküls $\vec{F}$ zu ergeben.

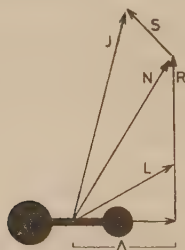


Abb. II 2a Der Hundsche Kopplungsfall " b "

Für niedrige Rotationszustände ist oft die Hyperfeinwechselwirkung stärker als die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und der Molekülrotation. In dieser Situation koppelt zuerst der Kernspin mit dem Elektronenspin zu einem Drehimpuls $\vec{F}_1$. Anschließend koppelt daran der Drehimpuls der Rotation. Man differenziert daher zwischen den beiden Unterkategorien " $b_{\beta J}$ " und " $b_{\beta S}$ " des Hundschen Kopplungsfalles " b ".

Kopplungsfall $b_{\beta J}$ Basis : $| (NS)JI, Fm_F >$

$b_{\beta S}$ Basis : $| (IS)F_1N, Fm_F >$

Der Grundzustand der Calciummonohalogenide läßt sich für Rotationszustände mit $N > 10$ durch den Kopplungsfall $b_{\beta J}$ darstellen, während für niedrigere Rotationsquantenzahlen eine intermediäre Kopplung zwischen $b_{\beta J}$ und $b_{\beta S}$ gilt.

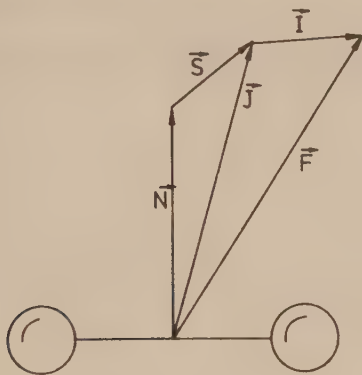


Abb. II 2b Unterkategorie " $b_{\beta J}$ " des Hundschen Kopplungsfalles " b "

II 2. Rotationsstruktur zweiatomiger Moleküle

Betrachtet man ein zweiatomiges Molekül als einen starren Rotator, so führt die quantenmechanische Berechnung der Rotationsenergie zu folgendem Ausdruck :

$$E_N = \frac{\hbar^2 \cdot N(N+1)}{2\mu \cdot r^2} = B \cdot N(N+1) \quad (1)$$

N = Rotationsquantenzahl

r = Kernabstand

μ = reduzierte Masse des Moleküls

$$= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

B = Rotationskonstante des Moleküls

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu \cdot r^2}$$

Der nächste Schritt von diesem einfachsten Modell eines zweiatomigen Moleküls führt zum "nichtstarren" Rotator, in dem der Einfluß der Zentrifugalverzerrung im Molekül berücksichtigt wird :

$$E_N = B \cdot N(N+1) - D \cdot N^2(N+1)^2 + H \cdot N^3(N+1)^3 + \dots \quad (2)$$

Das Modell eines schwingenden Rotators ergibt eine Darstellung, welche im Rahmen der in diesem Experiment erreichbaren Meßgenauigkeit eine genügend präzise Beschreibung der Rotationsstruktur eines zweiatomigen Moleküls liefert :

$$E_{v,N} = B_v \cdot N \cdot N(N+1) - D_v \cdot N^2(N+1)^2 + H_v \cdot N^3(N+1)^3 \quad (3)$$

$$\text{mit } B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 - \dots$$

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu^2 \cdot r_e^2}$$

r_e = Gleichgewichtskernabstand

Für die anderen Konstanten aus Gleichung (3) gelten für den Spezialfall eines Morse-Potentials die folgenden Beziehungen:

$$D_v = D_e + \beta_e \cdot (v+1/2) + \dots$$

$$\text{mit } D_e = \frac{4 \cdot B_e^3}{\omega_e^2}$$

$$H_v \approx H_e = \frac{2 \cdot D_e}{\omega_e} \cdot (12 B_e^2 - \omega_e \cdot \alpha_e)$$

Der Term D_v beschreibt in erster Näherung die Zentrifugalverzerrung im Vibrationszustand v . H_v stellt die Korrekturterme der Zentrifugalverzerrung in höherer Ordnung dar. Diese spielen jedoch erst bei höheren Rotationsquantenzahlen eine Rolle und werden bei den in dieser Arbeit untersuchten Zuständen ($N < 10$) vernachlässigt.

Dunham-Koeffizienten

Das Potential eines schwingenden Rotators kann in der Umgebung des Potentialminimums in einer Reihe von Potenzen von ($r - r_e$) entwickelt werden :

$$U(r) = a_0 \cdot \xi^2 \cdot (1 + a_1 \cdot \xi + a_2 \cdot \xi^2 + \dots) \quad (4)$$

$$+ B_e \cdot N(N+1) \cdot \{ 1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \dots \}$$

$$\text{mit } \xi = \frac{(r - r_e)}{r_e}$$

Dunham /Dun 32/ hat gezeigt, daß die zu einem derartigen Potential gehörenden Energieeigenwerte sich in einer Zweifachsumme in Potenzen von $N(N+1)$ und $(v+1/2)$ darstellen lassen :

$$E_{v,N} = \sum_{L,m} Y_{Lm} \cdot (v+1/2)^L \cdot N^m(N+1)^m \quad (5)$$

Die Dunham-Koeffizienten Y_{Lm} lassen sich direkt aus den Potentialparametern a_i bestimmen und umgekehrt. Für schwere Moleküle, für die das Verhältnis B_e/ω_e kleiner als 10^{-3} ist, können die Dunham-Koeffizienten den vorher genannten " spektroskopischen " Konstanten zugeordnet werden.

$$\begin{aligned}
 Y_{10} &\approx \omega_e & Y_{20} &\approx -\omega_e x_e & Y_{30} &\approx \omega_e y_e & Y_{40} &\approx \omega_e z_e \\
 Y_{01} &\approx B_e & Y_{11} &\approx -\alpha_e & Y_{21} &\approx \gamma_e & & (6) \\
 Y_{02} &\approx -D_e & Y_{12} &\approx \beta_e & & & & \\
 Y_{03} &\approx H_e & & & & & &
 \end{aligned}$$

Eine exakte Umrechnung der Y_{Lm} in die spektroskopischen Konstanten kann bei Kenntnis der Potentialparameter a_i erfolgen /GCo 70/. Tabelle II 1 zeigt einen Teil der spektroskopischen Konstanten der Calciummonohalogenide CaX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I) jeweils für den Grund- und die ersten beiden elektronisch angeregten Zustände $A^2\Pi$ und $B^2\Sigma$. Es ist deutlich zu erkennen, daß für jedes dieser Moleküle die Rotationsstruktur und die Vibrationsstruktur in den genannten Zuständen sehr ähnlich ist, was zu den auffallend dichten optischen Spektren dieser Verbindungen führt.

Tabelle II 1 Aufstellung der spektroskopischen Konstanten

T_e , ω_e und B_e der Calciummonohalogenide

Molekül	Zustand	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$
Ca^{19}F	X $^2\Sigma$	0	587,4(2)	0,343704(23)
	A $^2\Pi$	16526,8(1)	593,4(3)	0,348744(27)
	B $^2\Sigma$	18841,309(3)	572,405(36)	0,342607(7)
	Ref.: /NDT 78/, /DBF 80/			
Ca^{35}Cl	X $^2\Sigma$	0	370,201(1)	0,1522991(1)
	A $^2\Pi$	16130,80(2)	373,16(4)	0,154100(2)
	B $^2\Sigma$	16856,684(4)	367,196(6)	0,154704(1)
	Ref.: /BKM 80a/, /BKM 80b/, /MSH 82/			
Ca^{79}Br	X $^2\Sigma$	0	285,732(9)	0,0936819(1)
	A $^2\Pi$	15958,4(1)	288,56(20)	0,095734(2)
	B $^2\Sigma$	16383,137(6)	285,747(9)	0,096515(2)
	Ref.: /MSH 82/, /BFP 81/			
Ca^{127}I	X $^2\Sigma$	0	238,749(3)	0,069325(8)
	A $^2\Pi$	15624,67(5)	241,19(7)	0,07046(1)
	B $^2\Sigma$	15700,52(12)	242,63(17)	0,071572(22)
	Ref.: /RBF 81/			

II 3. Spin - Rotations-Feinstruktur

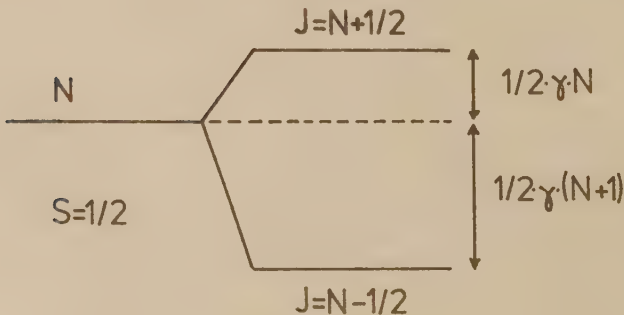
Die Rotation eines heteronuklearen zweiatomigen Moleküls erzeugt einen Kreisstrom, welcher wiederum ein Magnetfeld zur Folge hat. Mit diesem Magnetfeld tritt das magnetische Moment des Valenzelektrons in Wechselwirkung und ruft eine Aufspaltung der Rotationszustände in einzelne Feinstrukturkomponenten hervor. Der Wechselwirkungsoperator hat die Form :

$$\hat{H}_{SR} = \gamma_{SR} \cdot \vec{N} \cdot \vec{S} \quad (7)$$

Als Folge der Rotation des Moleküls treten Coriolis-Kräfte auf, die im $^2\Sigma$ -Grundzustand Beimischungen von Π -Zuständen der gleichen Multiplizität hervorrufen. Diese Beimischungen von angeregten Elektronenzuständen führen im effektiven Hamilton-Operator auch auf die Form $\text{const.} \cdot \vec{N} \cdot \vec{S}$. Dieser Beitrag zweiter Ordnung dominiert im allgemeinen sogar über die direkte Elektronenspin-Rotations-Wechselwirkung /Car 74/. Beide Beiträge werden in einer effektiven Wechselwirkungskonstante γ_{SR} zusammengefaßt.

Die Wechselwirkung zwischen $\vec{N}$ und $\vec{S}$ erzeugt einen neuen Drehimpuls $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ und führt in dem hier interessierenden Spezialfall $S = 1/2$ zu der folgenden Aufspaltung eines Rotationsniveaus :

$$(8) \quad \Delta E = \begin{cases} + 1/2 \cdot \gamma_{SR} \cdot N & \text{für } J = N + 1/2 \\ - 1/2 \cdot \gamma_{SR} \cdot (N+1) & \text{für } J = N - 1/2 \end{cases}$$



Die effektive Kopplungskonstante γ_{SR} ist abhängig vom Kernabstand r . Demzufolge ist γ_{SR} eine Funktion der Vibrationsquantenzahl v und über die Zentrifugalverzerrung auch eine Funktion der Rotationsquantenzahl N . Diese Abhängigkeiten werden durch die Konstanten α_Y und δ_Y beschrieben :

$$\gamma_{SR} = \gamma_e^{SR} + \alpha_Y \cdot (v+1/2) + \delta_Y \cdot N(N+1) \quad (9)$$

In Tabelle II 2 sind die Werte der Spin-Rotations-Kopplungskonstanten γ_e für die $X^2\Sigma$ - und die $B^2\Sigma$ -Zustände der Calciummonohalogenide dargestellt. Für die dargestellten Verbindungen zeigt sich, daß im Grundzustand γ_e kleine positive Werte annimmt ($\gamma_e \approx 40$ MHz), während im $B^2\Sigma$ -Zustand γ_e um einen Faktor 20 - 50 größer ist und ein negatives Vorzeichen trägt. Der große Wert von γ_e im $B^2\Sigma$ -Zustand ist auf starke Beimischungen des energetisch sehr nahe liegenden $A^2\Pi$ -Zustandes zurückzuführen. Das negative Vorzeichen weist darauf hin, daß der $A^2\Pi$ -Zustand energetisch tiefer liegt als der $B^2\Sigma$.

Tabelle II 2 : Elektronenspin-Rotations-Kopplungskonstanten der Calciummonohalogenide

	γ_{eSR} (MHz)	
	$X^2\Sigma$	$B^2\Sigma$
Ca ¹⁹ F	39,49794(2)	-
Ca ³⁵ Cl	42,11784(12)	- 1959(10)
Ca ⁷⁹ Br	90,72452(9)	- 2063(8)
Ca ¹²⁷ I	56,17(9)	- 1490,65(22)

II. 4. Hyperfeinstruktur

Neben der Eigenschaft Masse und Ladung besitzt ein Atomkern noch einen Kernspin. Für von Null verschiedene Kernspins verfügt der Kern über ein magnetisches Dipolmoment μ .

$$\vec{\mu} = g_I \cdot \mu_N \cdot \vec{I} \quad (10)$$

mit g_I = Kern g-Faktor

$$\mu_N = \text{Kernmagneton} = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_p}$$

m_p = Masse des Protons $\vec{I}$ = Kernspin

Dieses magnetische Dipolmoment wird mit den magnetischen Eigenschaften der Elektronenhülle in Wechselwirkung treten und eine symmetrische Aufspaltung der einzelnen Feinstruktur-Komponenten eines Rotationszustandes bewirken.

Kerne mit $I > 1/2$ besitzen auch ein elektrisches Quadrupolmoment, welches mit dem durch die Elektronenhülle hervorgerufenen Feldgradienten am Kernort wechselwirken wird und einen zusätzlichen Beitrag zur Hyperfeinaufspaltung ergibt.

Die magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen in $^2\Sigma$ -Zuständen setzen sich aus den folgenden Beiträgen zusammen :

a) die dipolare Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkung

$$\hat{H} = \frac{2\mu_0 \mu_N}{I} \cdot \left\{ \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{S})}{r^5} \right\} \quad (11)$$

b) die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen dem Kerndipolmoment und dem Magnetfeld, welches durch eine nichtverschwindende

Elektronenspindichte am Ort des Hyperfeinkernes hervorgerufen wird :

$$\hat{H} = 16/3 \cdot \frac{\mu_O \cdot \mu_N}{I} \cdot |\psi_e(0)|^2 \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (12)$$

mit $|\psi_e(0)|^2$ = elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeit
am Ort des Hyperfeinkernes

- c) die Kernspin-Rotationswechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kernes und dem mit der Molekülrotation verbundenem Magnetfeld :

$$\hat{H} = C_I \cdot \vec{N} \cdot \vec{I} \quad (13)$$

Dieser zuletzt genannte Beitrag zur magnetischen Hyperfeinwechselwirkung ist zugleich der schwächste und trägt nur wenige KHz zur Aufspaltung bei. Wie auch bei der Elektronenspin-Rotations-Wechselwirkungskonstante bilden hier wieder durch Coriolis-Kräfte hervorgerufene Beimischungen angeregter $^2\Pi$ -Zustände den Hauptbeitrag zur Kopplungskonstante C_I .

Die magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen lassen sich im folgenden effektiven Hamilton-Operator zusammenfassen :

$$\hat{H}_{\text{magn. hfs}} = b \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} + c \cdot I_Z \cdot S_Z + C_I \cdot \vec{N} \cdot \vec{I} \quad (14)$$

Hierbei stehen die effektiven Kopplungskonstanten b und c für die folgenden Ausdrücke :

$$b = 16\pi/3 \cdot g_I \cdot \mu_O \cdot \mu_N \cdot |\psi_e(0)|^2 - g_I \cdot \mu_O \cdot \mu_N \cdot \sum_i \left\langle \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{r^3} \right\rangle \quad (15)$$

mit χ = Winkel, der von der Kernverbindungsachse und dem Ortsvektor des i-ten Elektrons gespannt wird

$\sum_i$ = Summe über alle ungepaarten Elektronen (bei den hier untersuchten Verbindungen nur eines)

$\langle \rangle$ = quantenmechanischer Erwartungswert

Für die effektive Kopplungskonstante c gilt :

$$c = 3 \cdot g_I \cdot \mu_O \cdot \mu_N \cdot \sum_i < \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{r^3} > \quad (15)$$

Die Kopplungskonstante b beschreibt den isotropen Anteil der magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen. Dieser setzt sich zusammen aus der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung und dem isotropen Anteil der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung. Der Term c beschreibt den in Richtung der Kernverbindungsachse liegenden Teil der Spin-Spin-Wechselwirkung.

Der effektive Hamilton Operator für die elektrische Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment und dem durch die Elektronenhülle erzeugten elektrischen Feldgradienten am Kernort hat die folgende Form :

$$\hat{H}_{\text{el. hfs}} = eqQ \cdot \frac{3I_z^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad (16)$$

mit Q = elektrisches Kernquadrupolmoment

$$q = e \cdot \sum_i < 3 \cos^2 \chi - 1 >$$

$\sum_i$ = Summe über alle Elektronen nichtabgeschlossener Elektronenschalen

Der gesamte effektive Hyperfeinwechselwirkungsoperator hat dann die folgende Gestalt :

$$\hat{H}_{\text{hfs}} = b \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} + c \cdot I_z \cdot S_z + C_I \cdot \vec{N} \cdot \vec{I} + eqQ \cdot \frac{3I_z^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad (17)$$

Die Matrixelemente der einzelnen Beiträge dieses Hamilton-Operators in der Basis des Hundschen Kopplungsfalles $b_{\beta J}$ sind im Anhang "A" zusammengestellt.

Die Hyperfeinstruktur der Calciummonohalogenide

Bei den bisher untersuchten Verbindungen aus der Klasse der Calciummonohalogenide verfügt allein das Halogenatom über einen Kern mit nichtverschwindendem Kernspin. Wegen der annähernd vollständigen Ionizität der chemischen Bindung dieser Moleküle besitzt das Halogenion eine abgeschlossene $np^6\ ^1S_0$ -Elektronenschale und zeigt daher keine Hyperfeinstruktur.

Das ungepaarte Valenzelektron ist hauptsächlich am Ca^+ -Ion lokalisiert. Die beobachtete Hyperfeinstruktur der Calciummonohalogenide kann nur zu einem Bruchteil (etwa 10%) /BPF 81/ auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und den Feldgradienten des Valenzelektrons am Ort des Halogenkerns zurückgeführt werden. Der weitest- aus größte Beitrag zur gemessenen Hyperfein-Aufspaltung wird verursacht durch eine Polarisierung der abgeschlossenen np^6 Schale des Halogenions im Felde des Ca^+ .

Die Polarisierung verursacht das Aufbrechen der np^6 -Elektronenschale und führt zu einer teilweisen Besetzung der $(n+1)s$ -Schale . Der derart induzierte s-Charakter, zusammen mit dem entstandenen Loch in der np -Schale, führt dann zu den beobachteten elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen mit dem Kern des Halogenions.

In Tabelle II 3 sind die bisher gemessenen Hyperfeinkopplungskonstanten der Calciummonohalogenide CaX ($X = F, Cl, Br$ und I) wiedergegeben.

Die in Tabelle II 4 dargestellten "reduzierten" Kopplungskonstanten (d.h. b/g_I , ... und eqQ/Q) zeigen ein stetiges Anwachsen beim Übergang von einem Halogen zum nächst schwereren. Dieses Verhalten läßt sich durch die mit steigender Größe anwachsende Polarisierbarkeit der Halogenionen erklären.

In den elektronisch angeregten Zuständen der Calciummonohalogenide sind die magnetischen Kopplungskonstanten kleiner als im Grundzustand. Dieses kann zurückgeführt werden auf sich gegenseitig kompensierende Beiträge zu den Kopplungskonstanten von den einzelnen Zustandsbeimischungen des angeregten Valenzelektrons.

Tabelle II 3 Hyperfeinkonstanten der Calciummonohalogenide

Zustand	HFS Kopplungs- konstante	Werte der HFS Kopplungskonstanten (MHz)					
		Ca^{19}F	Ca^{35}Cl	Ca^{37}Cl	Ca^{79}Br	Ca^{81}Br	Ca^{127}I
$\chi^2\Sigma$	b_0	108.477(1)	19.301(1)	16.079(1)	95.329(1)	102.764	116(1)
	c_0	40.648(4)	12.455(4)	10.357(6)	77.620(7)	83.660(9)	
	eqQ_0		-1.002(4)	-0.810(4)	20.015(7)	16.714(6)	
$B^2\Sigma$	b_0		0(2)		11.8(4)	13.3(9)	18(1)
	c_0						
	eqQ_0		0(2)		30(1)	22(2)	-66(3)
$A^2\Pi$	b_0		0(2)				
	c_0						
	eqQ		0(2)				-55(1)

Ref: /CGo 80b/, /CCG 82a/, /CCG 82b/, /CCG 81b/
/CCG 81a/, /CCG 81c/, /RBF 81/

Tabelle II 4 Reduzierte HFS-Kopplungskonstanten für den elektronischen Grundzustand der Calciummonohalogenide

Reduzierte HFS Kopplungskonstante	M o l e k ü l			
	Ca ¹⁹ F	Ca ³⁵ Cl	Ca ⁷⁹ Br	Ca ¹²⁷ I
b_o/g_I	20.633	35.230	67.914	103
c_o/g_I	7.731	22.733	55.298	
c_{Io}/g_I	0.0056	0.0031	0.0029	
$(eqQ)_o/Q$	. . .	10.0	54.1	

II 5 Der Stark-Effekt

Der Stark-Effekt beschreibt die Veränderungen, die in einem atomaren oder molekularen System durch den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auftreten. Die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit dem elektrischen Dipolmoment eines zweiatomigen Moleküls wird durch den folgenden Operator beschrieben :

$$\hat{H}_{\text{Stark}} = -\vec{E} \cdot \vec{\mu} \quad (18)$$

$$= -|\vec{E}| \cdot |\vec{\mu}| \cdot \cos\theta$$

mit θ = Winkel zwischen $\vec{E}$ und $\vec{\mu}$

In einem zweiatomigen Molekül ohne Spin und Hyperfeinstruktur führt das Einschalten eines elektrischen Feldes zu einer Richtungsquantelung des Drehimpulses der Molekülrotation N in $(N+1)$ Einstellmöglichkeiten, je nach der Größe des Betrages von m_N . Der Wert von m_N stellt hierbei die Komponente des Drehimpulses der Molekülrotation entlang der Feldlinien des angelegten elektrischen Feldes dar.

Befindet sich das Molekül in einem Σ -Zustand, so steht der Vektor der Molekülrotation senkrecht auf dem des elektrischen Dipolmomentes $\vec{\mu}$, und es wird in erster Ordnung keine Stark-Aufspaltung auftreten. Anschaulich dargestellt : durch die Rotation des

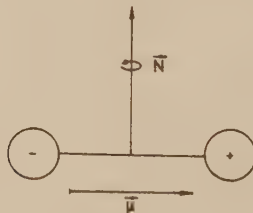


Abb.II 3 : Der quantenmechanische Erwartungswert des elektrischen Dipolmoment eines Moleküls in einem Σ Zustand verschwindet

Moleküls um eine Achse senkrecht zur Richtung des permanenten elektrischen Dipolmomentes wird dieses zeitlich hinweggemittelt.

Erst in zweiter Ordnung, durch die Verzerrung der Molekülrotation unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, auch "Polarisation der Rotation" genannt /Sch 59/, ergibt sich für Moleküle in Σ -Zuständen ein Beitrag des Stark-Effektes. Der Vektor $\vec{N}$ beginnt um die elektrischen Feldlinien zu präzidiieren, bis nur noch m_N , die Komponente von $\vec{N}$ entlang der Feldlinien, eine Erhaltungsgröße bleibt. Die anderen Komponenten von $\vec{N}$ verschwinden im zeitlichen Mittel.

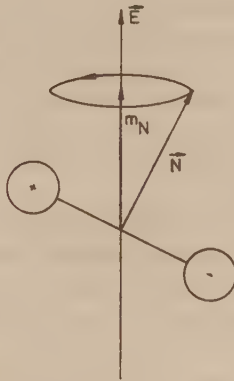


Abb. II 4 : Durch Präzession von $\vec{N}$ um die elektrischen Feldlinien bleibt nur m_N eine Erhaltungsgröße

Zustände mit unterschiedlicher Ausrichtung gegenüber dem elektrischen Feld, d.h. mit unterschiedlichem $|m_N|$, erfahren verschiedene Starkverschiebungen, welches zur Aufspaltung eines Rotationszustandes in $(N+1)$ Unterzustände führt /GCo 70/.

$$\Delta E_{\text{Stark}} = \frac{\mu^2 \cdot E^2}{2hB_V N(N+1)} \cdot \frac{N(N+1) - 3m_N^2}{(2N-1) \cdot (2N+3)} \quad (19)$$

Neben dieser hier beschriebenen "Polarisation der Rotation" ergeben sich noch weitere Beiträge zum Stark-Effekt durch die "Polarisation der Vibration und der Elektronenhülle" /Sch 59/. Diese Effekte sind jedoch bei polaren Molekülen um etwa vier Größenordnungen kleiner als der Beitrag der Rotation. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt, da sie jenseits der experimentell bedingten Genauigkeit von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ liegen, mit der die gemessenen Dipolmomente angegeben werden können.

Verfügt das untersuchte Molekül über einen Elektronenspin $\vec{S}$ und über einen Kernspin $\vec{I}$, so erfährt im elektrischen Feld der Vektor des Gesamtdrehimpulses $\vec{F} = \vec{N} + \vec{S} + \vec{I}$ eine Richtungsquantelung und eine Energieaufspaltung in $(F+1)$ Unterniveaus, je nach dem Wert von $|m_F|$. Da die Kopplung der oben genannten Drehimpulse untereinander und mit dem äußeren Feld in der Reihenfolge der Stärke der gegenseitigen Wechselwirkung erfolgt, muß zwischen den folgenden Grenzfällen unterschieden werden :

a) das schwache Feld

die Stark-Aufspaltung ist klein im Vergleich zur Fein- und Hyperfeinstruktur. $\vec{N}$, $\vec{S}$ und $\vec{I}$ koppeln ungestört wie im feldfreien Fall. Jedem Hyperfein-Niveau F ist als kleine Störung die Stark-Aufspaltung in $(F+1)$ Unterzustände aufgeprägt.

b) das starke Feld

die Stark-Aufspaltung ist groß im Vergleich zur Fein- und Hyperfeinstruktur. Die einzelnen Drehimpulse $\vec{N}$, $\vec{S}$ und $\vec{I}$ sind durch die heftige Präzessionsbewegung des Moleküls um die elektrischen Feldlinien von einander entkoppelt. Das Molekül kann wie in einem $^1\Sigma$ -Zustand betrachtet werden : es erfolgt nach Gleichung (19) eine Aufspaltung der Rotationsniveaus in $(N+1)$ Unterzustände mit verschiedenem $|m_N|$, denen zusätzlich als eine kleine Störung die Fein- und Hyperfeinstruktur aufgeprägt ist.

Im intermediären Bereich zwischen dem "schwachen" und dem "starken" Feld lassen sich die Eigenfunktionen als Linearkombinationen der Basisfunktionen des einen oder des anderen Grenzfalles darstellen. Geschlossene mathematische Ausdrücke für die Energieeigenwerte können nicht mehr angegeben werden.

Die Matrixelemente des Stark-Effekt-Wechselwirkungsoperators in der Basis $\{ (NS)J I, F m_F \}$ des Hundischen Kopplungsfalles $b_{\beta J}$ sind im Anhang "A" dargestellt.

II 6 Berechnung von Energieeigenwerten

Die Berechnung der Energieeigenwerte des molekularen Hamilton-Operators ist eine notwendige Voraussetzung, um

- a) bei vorgegebenen Molekülkonstanten die korrekten Übergangsfrequenzen vorhersagen zu können, oder um
- b) gemessenen Übergangsfrequenzen Molekülkonstanten anpassen zu können.

Der effektive Hamilton-Operator eines zweiatomigen Moleküls in einem $^2\Sigma$ Zustand hat die folgende Form :

$$H = B_{v,N} \cdot N^2 + \gamma_{SR} \cdot \vec{N} \cdot \vec{S} + b \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} + c \cdot \vec{I}_Z \cdot S_Z + C_I \cdot \vec{I} \cdot \vec{N} \quad (20)$$

$$+ eqQ \cdot \frac{3I_Z^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} + |E| \cdot |\mu| \cdot \cos \theta$$

In der Tabelle II 5 sind die Auswahlregeln für das Nichtverschwinden der Matrixelemente der einzelnen Komponenten dieses Hamilton-Operators und deren Erhaltungsgrößen in einer $b_{\beta J}$ Basis dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Operator der Molekülrotation und der der Spin-Rotations-Wechselwirkung diagonal in allen Quantenzahlen sind. Die dazugehörigen Energieeigenwerte sind in den Abschnitten II 2 und II 3 angegeben.

Die Operatoren der Hyperfeinwechselwirkung und des Stark-Effektes verfügen beide über nichtdiagonale Matrixelemente in N und J.

Die Basisfunktionen des Kopplungsfalles $b_{\beta J}$ sind keine Eigenzustände des Hamilton-Operators mehr, sondern nur noch deren Linearkombinationen. Während der Operator der Hyperfeinwechselwirkung diagonal in der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl F ist, verfügt der Stark-Effekt-Operator auch über Nebendiagonalelemente in F.

Die Matrixdarstellung des gesamten molekularen Hamilton-Operators (Gleichung (20)) ist in Abbildung II 5 wiedergegeben. Hierbei tragen die in F diagonalen Matrixelemente die Informationen über die Termniveaus in Abwesenheit des elektrischen Feldes. Die Struktur der in F diagonalen Untermatrizen ist in Abbildung II 6 dargestellt. Vernachlässigt man die durch die dipolare Spin-Spin- und die Kernquadrupol-Wechselwirkung hervorgerufenen neben-diagonalen Matrixelemente in N, so erhält man (siehe Abb. II 6) eine blockdiagonale Matrix aus 2x2 Untermatrizen. Diese Untermatrizen sind durch Lösen einer einfachen quadratischen Gleichung leicht zu diagonalisieren. Die Diagonalelemente stellen die Energieeigenwerte des Moleküls ohne äußeres Feld dar. Die Vernachlässigung der in N nichtdiagonalen Matrixelemente führt beispielsweise bei der Berechnung der Termniveaus des N=1 Niveaus im $^2\Sigma$ Grundzustand des CaCl zu einem Fehler von nur 5 KHz.

Tabelle II 5 Auswahlregeln und Erhaltungsgrößen der einzelnen Beiträge des Hamilton-Operators in der Basis $|(NS)J, F, m_F\rangle$ des Kopplungsfalles b_{BJ}

Wechselwirkung	Erhaltungsgröße	Auswahlregel
Rotation	N, J, F, m_F	
Elektronenspin-Rotation	N, J, F, m_F	
Fermi-Kontakt	N, F, m_F	$\Delta J = 0, \pm 1$
Dipolare Elektronenspin-Kernspin	F, m_F	$\Delta N = 0, \pm 2 \quad \Delta J = 0, \pm 1$
Kernspin-Rotation	N, F, m_F	$\Delta J = 0, \pm 1$
Elektrische Quadrupol	F, m_F	$\Delta N = 0, \pm 2 \quad \Delta J = 0, \pm 2$
Stark-Effekt	m_F	$\Delta N = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta F = 0, \pm 1$

F \ F	0	1	2	3	4	5	6
0	X_{00}	St_{01}					
1	St_{10}	X_{11}	St_{12}				
2		St_{21}	X_{22}	St_{23}			
3			St_{32}	X_{33}	St_{34}		
4				St_{43}	X_{44}	St_{45}	
5					St_{54}	X_{55}	St_{56}
6						St_{65}	X_{66}

Abb. II 5 Matrixdarstellung des molekularen Hamilton-Operators

$$H = H_{\text{Rot}} + H_{\text{SR}} + H_{\text{hfs}} + H_{\text{Stark}}$$

X Matrix X_{11}

F = 1

N \ N	0	1	2	3	4
0	$\frac{1}{2}$ A	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	C D		
1	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	A B		D O	
2	$\frac{3}{2}$ C		A B		D O
3	$\frac{3}{2}$ D		B A		C D
4	$\frac{3}{2}$		D C		A B
5	$\frac{3}{2}$		O D		B A

F₁ = 1

X Matrix X_{22}

F = 2

N \ N	0	1	2	3	4
0	$\frac{1}{2}$ A	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	C D		
1	$\frac{1}{2}$ S	A B		D O	
2	$\frac{3}{2}$ S	B A		C D	
3	$\frac{3}{2}$ C		A B		D O
4	$\frac{3}{2}$ D		B A		C D
5	$\frac{3}{2}$		D C		A B
6	$\frac{3}{2}$		O D		B A

F₁ = 2

- A = ROTATION + GAMA (Elec. Spin - Rot.) + FERMI CONTACT + DIPOLAR
+ NUCL. QUADRUPOLE + NUCL. SPIN - ROT
B = DIPOLAR + NUCL. QUADRUPOLE + NUCL. SPIN - ROT
C = DIPOLAR + NUCL. QUADRUPOLE
D = QUADRUPOLE
S = STARK

Abb. II 6 Struktur der Untermatrix X_{22}

Das Hinzufügen des Stark-Effekt-Operators führt dazu, daß dieses einfache Auswerteverfahren nicht mehr anwendbar ist, da zusätzlich nebendiagonale Matrixelemente in N und in F auftreten. Es ist zwar möglich, mit Hilfe einer Van Vleck-Transformation diese Nebendiagonalelemente in die Hauptdiagonale zu projizieren, jedoch berücksichtigt dieses Näherungsverfahren nur Beiträge bis zur zweiten Ordnung in $\vec{E} \cdot \vec{\mu} / GCo \ 70/$.

Eine Vermeidung der Begrenzungen dieses Näherungsverfahrens kann nur durch eine numerische Diagonalisierung des vollständigen Hamilton-Operators erreicht werden. Um alle Wechselwirkungen korrekt zu erfassen, muß die Matrix groß genug gewählt werden. Für einen Rotationsübergang von $N'' \rightarrow N'$ wurde die Matrix aufgestellt für die Zustände $F_{\min} \leq F \leq F_{\max}$, wobei

$$F_{\min} = N'' - \Delta N_{\max} - S - I = N' - 4 = N'' - 5 \text{ oder null}$$

$$F_{\max} = N' + \Delta N_{\max} + S + I = N'' + 4$$

$$\Delta N_{\max} = 2 \text{ (el. Kernquadrupol HFS)}$$

Jede dieser Untermatrizen in F kann maximal eine 12×12 Matrix sein, so daß der gesamte Operator maximal durch eine 120×120 Matrix dargestellt wird.

St Matrix st_{23}

$F = 3$

	N	0	1	2	3	4
N		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
0	$\frac{1}{2}$		S			
1	$\frac{1}{2}$			S 0		
2	$\frac{3}{2}$		S	S	S 0	
3	$\frac{5}{2}$		S	S	S S	S 0
4	$\frac{7}{2}$			0 S	S 0	

$F_1 = 2$

Abb. II 7 Struktur der Untermatrix st_{23}

Ein Rechenprogramm übernimmt nach Eingabe der Molekülkonstanten das Aufstellen und die Diagonalisierung der Matrix des effektiven Hamilton-Operators. Die so erhaltenen Diagonalelemente stellen die Energieeigenwerte des Operators dar. Die Eigenzustände des Operators sind Linearkombinationen von reinen $b_{\beta J}$ -Zuständen. Die Benennung der Eigenzustände des Hamilton-Operators erfolgt nach jenem $b_{\beta J}$ -Zustand $|(NS)JI, Fm_F\rangle$, der den größten Beimischungskoeffizienten hat.

Sollen den gemessenen Übergangsfrequenzen ν_i einzelne oder mehrere Molekülkonstanten (z.B. el. Dipolmoment oder HFS Konstanten) angepaßt werden, so ist es erforderlich die partiellen Differentialkoeffizienten (z.B. $\Delta\nu_i/\Delta\mu \dots$) zu errechnen.

Diese Differentialkoeffizienten werden dann zusammen mit den gemessenen und den mit dem Startwert der zu ermittelnden Konstante gerechneten Übergangsfrequenzen in eine lineare χ^2 Anpaßprozedur eingegeben. Um die Konvergenz dieses linearen Verfahrens sicherzustellen, ist ein wiederholtes Durchlaufen der Anpaßprozedur mit Eingabe der jeweils neuen partiellen Differentialkoeffizienten und den neuen gerechneten Übergangsfrequenzen erforderlich.

III Experimenteller Aufbau

III 1 Prinzip des Doppelresonanz-Experimentes

III 2 Erzeugung des Molekülstrahles

III 3 Optischer Aufbau

III 4 Mikrowellen-Aufbau

III Experimenteller Aufbau

Das Ziel des Experimentes war die Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes von Verbindungen aus der Gruppe der Calciummonohalogenide. Diese Bestimmung erfolgte durch Stark-Effekt-Messungen an spezifischen Hyperfeinkomponenten einzelner Rotationsübergänge.

Als Meßmethode zur Auflösung der HFS einzelner Rotationsübergänge wurde ein Mikrowellen (MW)-Laser-Doppelresonanzverfahren eingesetzt, da dieses Verfahren auch schon bei niedrigen Rotationszustände eine hohe Nachweisempfindlichkeit besitzt. Klassische MW-Absorptionsmessungen zeigen eine hohe Empfindlichkeit erst bei hohen Rotationszuständen, wo dann jedoch die Hyperfein- und die Starkaufspaltungen sehr gering und oft nicht mehr aufzulösen sind.

Die Messungen wurden an einem Molekülstrahl durchgeführt, da ein derartiger Aufbau durch fehlende Druckverbreiterungseffekte ein um einen Faktor 30-40 besseres Auflösungsvermögen im Vergleich zu Zellenexperimenten liefert.

Die Details der aufgebauten Apparatur für MW-Laser-Doppelresonanzexperimente an einem Molekülstrahl sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

III 1 Meßprinzip

Das Meßprinzip des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten MW-optischen Doppelresonanz-Experimentes (Abb. III 1) beruht auf den Laser-RF Doppelresonanz-Verfahren, die zuerst von Ertmer und Hofer /EHo 76/ und von Rosner et al. /RHG 75/ veröffentlicht wurden:

Der Strahl eines single mode Farbstofflasers, dessen Wellenlänge resonant mit einem optischen Übergang in der zu untersuchenden Substanz ist, kreuzt einen kollimierten Molekülstrahl. Nach der Anregung der Moleküle zerfällt nur ein Bruchteil dieser wieder in das ursprüngliche Niveau, da auch Übergänge in andere Rotations- und Vibrationszustände erfolgen. Da beim Durchlaufen des Laserstrahls mehrere dieser Anregungs- und Relaxationszyklen möglich sind, erfolgt ein effektives Entleeren jenes Grundzustandsniveaus, von dem der optische Übergang ausgeht. Mit Hilfe eines Strahlteilers koppelt man einen Bruchteil des Laserstrahls aus und kreuzt diesen mit dem Molekülstrahl etwas strahlabwärts. Da das Grundzustandsniveau, von dem der vom Laser induzierte Übergang ausgeht, bereits durch optisches Pumpen strahlaufwärts entleert ist, so wird am zweiten Kreuzungspunkt von Laser und Molekülstrahl nur ein stark vermindertes Fluoreszenzsignal entstehen.

Wird das entleerte Niveau zwischen der Pump- und Abtastregion zum Beispiel durch MW-oder RF-Übergänge wieder bevölkert, so führt dieses zu einem Ansteigen des Fluoreszenzsignals in der Abtastregion, welches mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden kann.

In dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Doppelresonanzexperiment werden MW eingestrahlt, um das entleerte Niveau durch Übergänge aus benachbarten Rotationszuständen wieder zu bevölkern. Dieses Verfahren birgt Vorteile gegenüber den bekannten Laser-RF Doppelresonanz-Untersuchungen an Molekülen von Childs und Goodman /CGo 30a/, /CGo 80b/, da in unserem Fall der Farbstofflaser nur einzelne

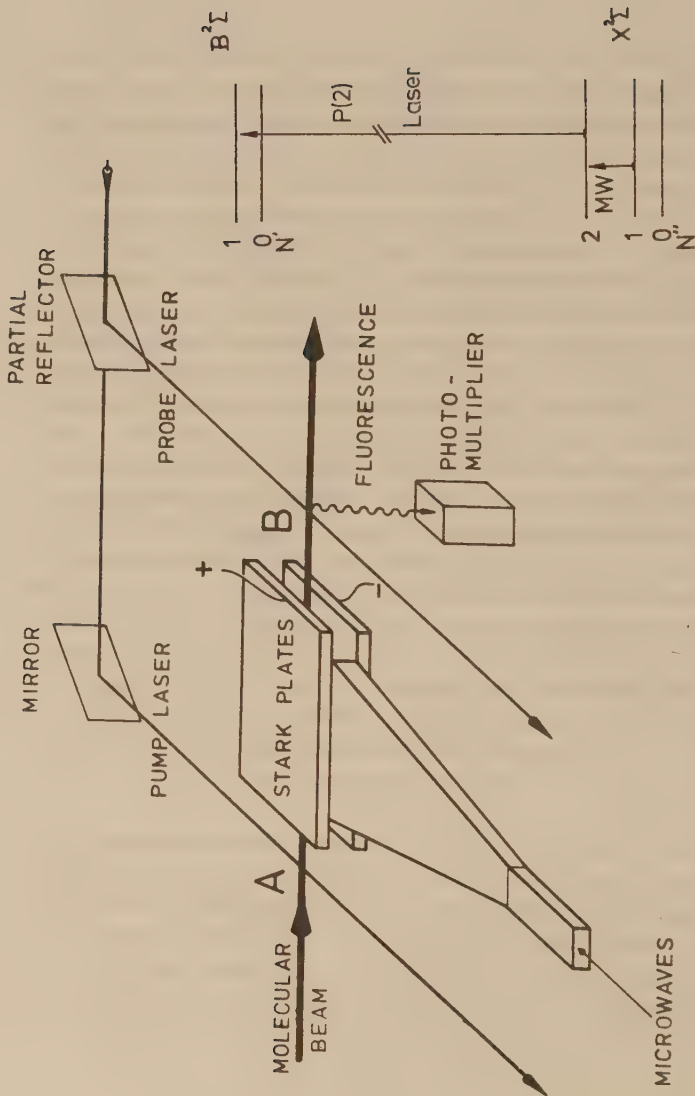


Abb. III 1 Schematische Darstellung des Anregungs- und Meßprinzips

Rotationszustände gezielt entleeren muß, während bei den Laser-RF-Experimenten der Laser spezifische Fein- oder Hyperfeinstruktur-Untersustände selektiv pumpen muß.

Durch das Einblenden des Pumpstrahls sinkt die Fluoreszenz aus der Abtastregion typischerweise auf etwa 30% des ursprünglichen Wertes. Durch resonantes Einstrahlen der MW bei Leistungsdichten unterhalb der Sättigungsintensität steigt das Fluoreszenzsignal im Abtastkanal wieder auf 45% des ursprünglichen Wertes.

Der Versuchsaufbau ermöglicht zwei Betriebsarten:

1) Mikrowellen-Spektroskopie

Der Laser wird fest auf eine bekannte optische Übergangslinie eingestellt, während die Mikrowelle durchgestimmt wird. Beim Durchstimmen der Frequenz wird die Intensität der Fluoreszenz aus der Abtastregion aufgenommen.

=====> hochauflösende Spektren von Rotationsübergängen

2) Kennzeichnung optischer Linien durch MW-Übergänge

Die Mw-Frequenz wird fest auf einen bekannten Grundzustands-Rotationsübergang eingestellt, die Laserwellenlänge wird durchgestimmt. Ein Doppelresonanzsignal tritt dann auf, wenn der Laser eines der beiden Rotationsniveaus pumpt, die durch den MW-Übergang miteinander verknüpft sind.

=====> stark vereinfachte optische Spektren, eindeutige Zuordnung einzelner Linien

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird in beiden Betriebsarten die Mikrowelle amplitudenmoduliert, um einen phasenempfindlichen Nachweis der Fluoreszenzintensität zu ermöglichen.

In dieser Arbeit wurde das Spektrometer hauptsächlich zur MW-Spektroskopie eingesetzt (1. Betriebsart). Die apparative Grenze des erreichbaren Auflösungsvermögens ist hierbei gegeben durch die Durchflugzeit der Moleküle durch das MW-Feld. Die dadurch bedingte minimale Linienbreite (volle Halbwertsbreite) ergab sich bei den hier untersuchten Hochtemperaturradikalen zu 10 kHz. Die Linienformen sind annähernd Lorentz-förmig. Da die einzelnen Wechselwirkungsregionen von Pump-, Abtaststrahl und Mikrowelle räumlich voneinander getrennt sind, ergeben sich keine Einflüsse auf das Linienprofil durch Kohärenzeffekte.

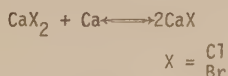
Um Stark-Effekt-Untersuchungen an einzelnen HFS-Komponenten der gemessenen Rotationsübergänge beobachten zu können, wird die Mikrowelle durch einen Parallelplattenwellenleiter durch den Molekülstrahl geführt (Abb. III 1). Das Anlegen einer elektrischen Spannung an das Plattenpaar erzeugt ein homogenes elektrisches Feld in der MW-Wechselwirkungszone. Die Stark-Platten sind aus Edelstahl und haben eine Größe von 40 x 60 mm. Die Innenseiten der Platten sind glattgefräst. Das Plattenpaar wird von einem stabilen Makrolon-Rahmen im Abstand von $25,00 \pm 0,05$ mm gehalten. Da die zur Erzeugung des Feldes angelegte elektrische Spannung mit deutlich höherer Genauigkeit ($\delta U \approx 10^{-5}$) einstellbar ist, wird die Präzision des aufgebauten Feldes von der relativen Genauigkeit der Kenntnis des Plattenabstandes bestimmt ($\delta E \approx 5 \times 10^{-3}$).

Um eine zusätzliche Zeemanaufspaltung der zu messenden Rotationsübergänge im Erdmagnetfeld zu vermeiden, wurde die Wechselwirkungsregion von Molekülstrahl und Mikrowellen sorgfältig durch eine μ -Metall Box abgeschirmt. Mit diesem Aufbau gelang eine 80% Abschirmung des Erdmagnetfeldes ($B_{\text{res}} \approx 40$ mG).

III 2 Strahlerzeugung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Calciummonohalogenide, CaCl und CaBr , sind Radikale, also chemisch instabile Verbindungen. Es ist daher nicht möglich diese durch einfaches Verdampfen zu einem Strahl zu formieren, sondern es ist erforderlich, sie erst durch eine chemische Reaktion im Vakuum zu erzeugen.

Die Erzeugung der Radikale erfolgte durch eine Gleichgewichtsreaktion von dem entsprechenden Dihalogenid mit Ca-Metall bei Temperaturen um 1200 K.



Neben dieser Disproportionierung erfolgt in geringem Maße eine thermische Dissoziation des CaX_2 und des CaX . Diese Reaktion führt zur Freisetzung des entsprechenden Halogens.

Zur Erzeugung des Molekülstrahls wird im Vakuum ein stöchiometrisches Gemisch von $\text{CaX}_2 + \text{Ca}$ in einem gasdichten Ofenkörper erhitzt. Die einzelnen Reaktionsprodukte treten durch eine Düse aus und werden durch ein System von Blenden zu einem Molekülstrahl kollimiert.

Der experimentelle Aufbau zur Erzeugung des Molekülstrahls wurde zum größten Teil im Rahmen der Dissertation von H. Witef /Wit 75/ erstellt. erstellt. Der Ofen (Abb. III 2) besteht aus einer warmfesten, korrosionsbeständigen Chrom-Nickel-Knetlegierung, die den Einsatz bis 1600 K erlaubt. Der Ofenkörper wird durch eine Heizwicklung aus Tantaldraht erwärmt (Heizleistung $I \approx 800 \text{ W}$). Der Düsenhalter des Ofens kann mit austauschbaren Düsenöffnungen bestückt werden (Düsenöffnung $0,02 < \phi < 2,0 \text{ mm}$, typisch $0,7 \text{ mm}$). Er wird über eine eigene Heizwicklung auf einer etwa 150 K höheren Temperatur als der

Ofenkörper gehalten, um ein Verstopfen der Düse durch sich niederschlagene Teilchen zu verhindern. Die Temperatur von Ofen und Düse wird jeweils durch Mantelthermoelemente gemessen.

Eine Gaszuleitung ermöglicht es, dem Ofen während des Betriebes Edelgase zuzuführen (Abb. III 2). Hierbei kann entweder ein geringer Gasstrom zugeleitet werden, um ein Verstopfen der Düse zu verhindern, oder aber ein hoher Stagnationsdruck im Ofen zur Erzeugung eines gekühlten Düsenstrahls eingestellt werden (siehe Kap. II 1).

Mit einer typischen Füllmenge von 15g des Gemisches aus Calciumdihalogenid und Calcium-Metall, wurden Meßzeiten von durchschnittlich 4 Stunden erzielt.

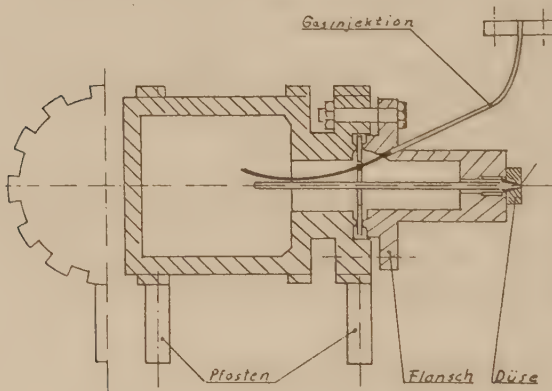


Abb. III 2 Molekülstrahllofen

Ein Kreuzstück aus Hochvakuum-Normbauteilen (Abb. III 3) (PNEUROP, NW 400) bildet die Ofenkammer. Sie wird im Betrieb durch eine Öl-Diffusionspumpe (6000 l/s) auf Drucke um 10^{-5} Torr evakuiert. Die Strahlkammer (NW 240) ist durch eine Blende mit einem 6 mm-Loch von der Ofenkammer getrennt. Diese Blende sorgt für eine erste Kollimation des Molekülstrahls. Eine weitere Blende in der Strahlkammer engt den Strahl auf einen Durchmesser von 5 mm ein (Kollimationsverhältnis 1/100). Die Strahlkammer wird durch eine separate Öldiffusionspumpe evakuiert. Während der Messungen wird im Strahlraum ein Gesamtdruck von $P \leq 10^{-6}$ Torr aufrechterhalten.

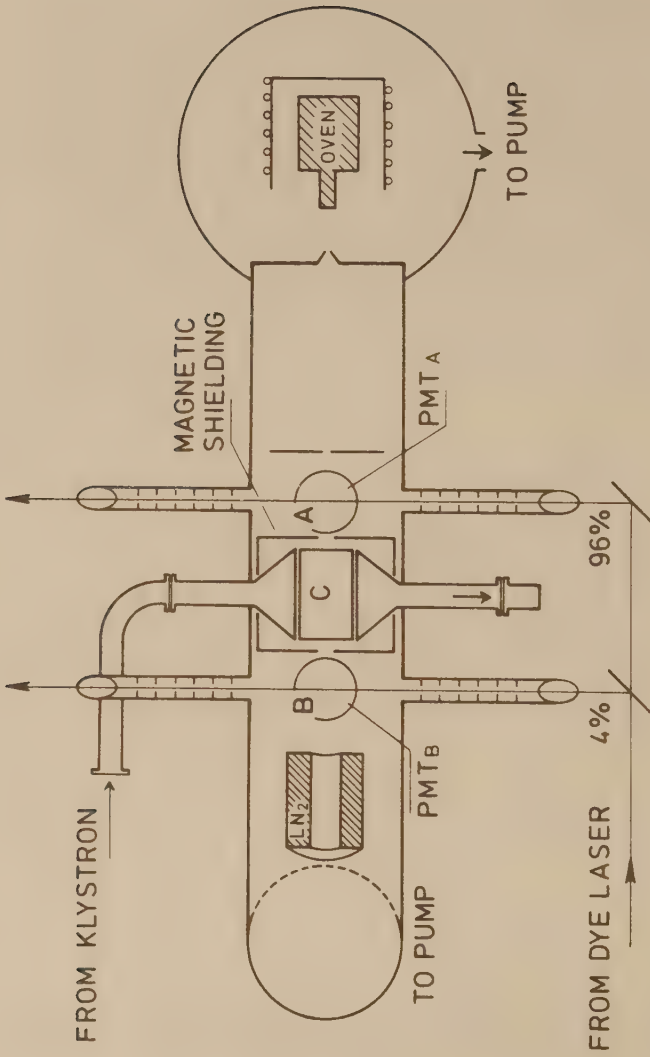


Abb. III 3 Schematische Darstellung der Molekülstrahlapparatur

III 3 Optischer Aufbau

Der optische Aufbau des Molekülstrahlexperimentes besteht aus den folgenden Komponenten: Der Farbstofflaser mit der dazugehörigen Diagnostik, die Optik zum Einkoppeln des Laserlichtes in die Strahlapparatur und die Nachweisoptik zum Auffangen der vom Laser induzierten Fluoreszenz (Abb. III 4).

Der als Lichtquelle eingesetzte Farbstoff-Ringlaser (Coherent, Modell 699-21) erfüllt die vom Doppelresonanzexperiment gestellten Anforderungen an Schmalbandigkeit, Durchstimmbarkeit und hohe spektrale Leistungsdichte.

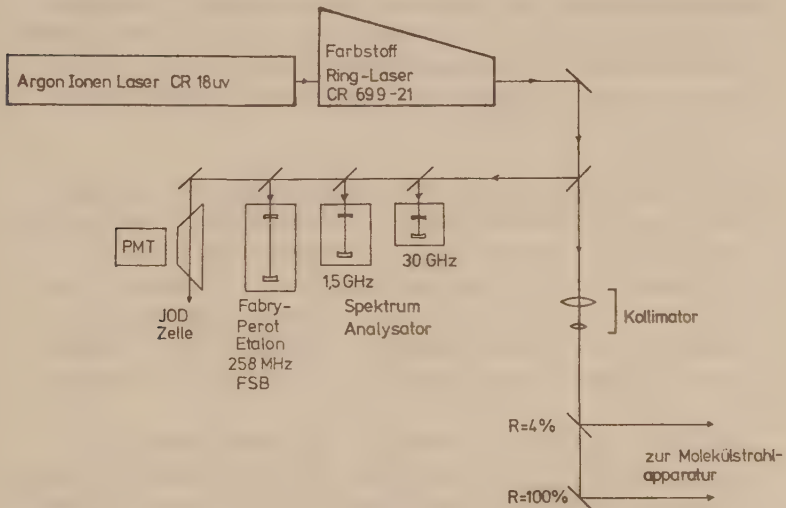


Abb. III 4 Schematische Darstellung des optischen Aufbaus

Der Farbstofflaser wird optisch gepumpt durch das Licht (6 W, 514 nm) eines Argon-Ionen-Lasers (Coherent, Modell CR 18 UV). Durch die Kopplung an die Transmissionskurve eines externen Fabry-Perot-Resonators wird das Licht des Farbstofflasers auf etwa 1 MHz frequenzstabilisiert und kann kontinuierlich über einen Bereich von 30 GHz durchgestimmt werden. Mit dem Farbstoff Rhodamin 6 G als Lasermedium wurden im Wellenlängenbereich von 590 - 610 nm Ausgangsleistungen von typisch 550 mW erzielt.

Das Modenspektrum des Laserlichtes wird durch zwei Spektrumanalysatoren (freier Spektralbereich : 1,5 GHz und 30 GHz) überwacht. Ein fester, temperaturstabilisierter, konfokaler Fabry-Perot Resonator gibt Frequenzmarken im Abstand von 258 MHz. Zur Bestimmung der absoluten Laserfrequenz kann mittels einer Jodzelle das Doppler-verbreiterte Anregungsspektrum des I_2 Moleküls aufgenommen und mit den tabellierten Linienpositionen eines Jod Atlases/GLu81/ verglichen werden. Durch diese Meßmethode kann die Laserfrequenz mit einer absoluten Genauigkeit von 200 MHz bestimmt werden.

Mittels einer Glasplatte ($R = 4\%$) wird der Abtaststrahl vom Laserstrahl abgeteilt und Pump- (530 mW) und Abtaststrahl (20 mW) werden senkrecht zum Molekülstrahl durch die Strahlkammer gelenkt. Um Reflexionsverluste des linear polarisierten Laserlichtes an den Ein- und Austrittsfenstern zu vermeiden, sind diese im Brewsterwinkel angebracht. Ein System von Blenden in den Rohren, die die Fenster halten, vermindert das Auftreten von Streulicht in der Strahlkammer.

Die Nachweisoptik hat die Aufgabe, einen möglichst großen Teil der in der Wechselwirkungszone von Laser- und Molekülstrahl entstehenden Fluoreszenz auf der Kathode des Photomultipliers zu sammeln und dabei gleichzeitig das Streulicht vom Detektor fernzuhalten. Es ist notwendig, diese Trennung von Fluoreszenz und Streulicht durch eine sorgfältige optische Abbildung zu erreichen, da Streu- und Fluoreszenzlicht im selben Wellenlängenbereich liegen und eine spektrale

Das Spektrum zeigt die aufgelöste Hyperfeinstruktur des Grund- und des angeregten Zustands. Die erzielte Linienbreite beträgt etwa 40 MHz, wovon 10 MHz durch die Lebensdauer des angeregten Zustands gegeben ist. Die restliche Linienbreite ist auf die Divergenz des Molekülstrahls zurückzuführen.

III 4 Mikrowellenaufbau

Die für das Doppelresonanzexperiment eingesetzte MW-Strahlung muß genügend schmalbandig sein, um ein präzises Vermessen der nur 15 kHz breiten Absorptionslinien zu ermöglichen. Weiterhin muß die Frequenz der MW mit hoher Genauigkeit wiederholt über einen vorgegebenen Scanbereich durchstimmbar sein, damit eine Steigerung der Empfindlichkeit des Molekülstrahlspektrometers durch Signal-Averaging möglich ist. Die im folgenden beschriebene digital ansteuerbare MW Strahlungsquelle erfüllt diese beiden Grundvoraussetzungen (Abb. III 6).

Die MW wird in einem Reflexklystron (OKI Typ 17V10 oder 12V10) erzeugt. Über eine Synchronisationsschleife wird die MW phasenstarr an eine Oberwelle eines einstellbaren Frequenznormals (Schlumberger FSS1500 $\nu = 1200 - 1500$ MHz) gebunden. Ein Synchriminator detektiert dazu die Zwischenfrequenz zwischen der MW und der n-ten Oberwelle ($n = 11 - 13$) des Frequenznormals. Durch Korrektur der Reflektorspannung des Klystrons wird diese ZF an eine interne (30 MHz) oder eine externe Referenzfrequenz (29.0 - 31.0 MHz) angebunden. Im vorliegenden Fall wird die Synchriminatorfrequenz extern durch einen programmierbaren Synthesizer vorgegeben. Ein Durchstimmen der externen Synchriminatorfrequenz führt somit zu einem wohldefinierten Sweepen der MW-Frequenz.

Der programmierbare Synthesizer für die Vorgabe der Synchriminatorfrequenz wird seinerseits über ein mikroprozessorgesteuertes Interface vom Signal Averager (Nicolet 1024) kontrolliert. Nach Eingabe der Startfrequenz und der Schrittweite im Interface wird jedem der 1024 Kanäle des Signal Averager eine bestimmte Synchriminatorfrequenz und somit eine wohl definierte MW-Frequenz zugeordnet. Damit ist ein wiederholtes Durchstimmen der MW mit synchronem Einlesen

des Doppelresonanzsignals in die einzelnen Kanäle des Signal Averagers möglich. Diese Methode erlaubt ein kontinuierliches Durchstimmen der MW Frequenz um maximal 1,5 MHz. Das begrenzende Element ist hierbei nicht der geringe elektronische Durchstimmbereich des Klystrons, sondern die Tatsache, daß die Synchriminator nur in einen sehr schmalen Frequenzbereich um 30 MHz herum arbeitet.

Die MW passiert einen kalibrierten, variablen Abschwächer (0 - 60 dB) und wird mittels eines mechanischen Choppers amplitudenmoduliert ($\nu = 160$ Hz). Das dadurch ebenfalls amplitudenmodulierte Doppelresonanzsignal, der Signalstrom des PMT über der Abtastregion, wird in einem schmalbandigen Vorverstärker in ein Spannungssignal umgesetzt und dieses in einen Lock-In-Verstärker eingegeben ($\tau = 125$ ms). Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers kann entweder direkt mit einem Schreiber registriert werden oder aber bei schwachen Signalen zum wiederholten Aufnehmen in einen Signal Averager gegeben werden.

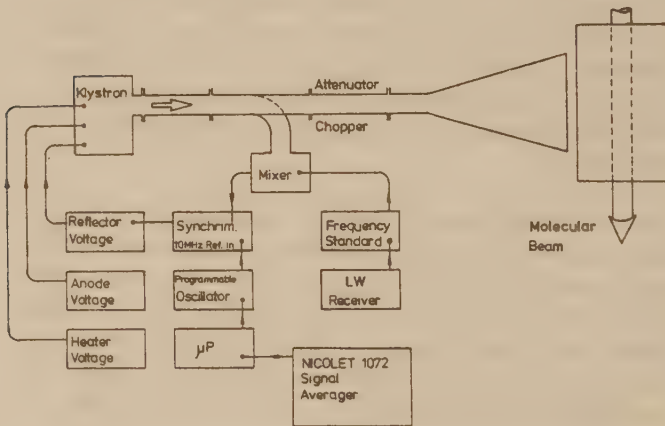


Abb. III 6 Blockdiagramm der Elektronik zum digitalen Durchstimmen der MW

IV Messungen am Ca^{35}Cl

IV 1 Stand der Forschung

IV 2 Optische Spektren

IV 3 Doppelresonanz-Experimente

IV 3 1 Hyperfeinstruktur-Messungen

IV 3 2 Stark-Effekt-Messungen

IV Messungen am Ca^{35}Cl

IV 1 Stand der Forschung

Erste spektroskopische Beobachtungen am CaCl wurden schon Anfang dieses Jahrhunderts veröffentlicht. 1906 und 1908 publizierten Olmstedt und Meisenbach erste Spektren der Calcium Monohalogenide in Flammenreaktionen /Olm 06/ /Mei 08/. Im Jahre 1928 berichteten Walter und Barrat /WBa 28/ über Absorptionsspektroskopie an Erdalkalimonohalogeniden. In jener Arbeit wurden die Radikale bereits durch eine Hochtemperaturreaktion des Dihalogenids mit dem jeweiligen Metall erzeugt.

Das Auftreten von CaCl in den optischen Spektren bestimmter Sternatmosphären ist seit dem Jahre 1940 von mehreren Arbeitsgruppen beobachtet worden /San 40/ /GWi 75/.

Die Auflösung der feineren Details der optischen Spektren des CaCl (Spin-Rotations-Feinstruktur, Isotopieverschiebung) gelang, nachdem im Laufe des letzten Jahrzehnts hochauflösende Laserspektroskopische Meßmethoden verfügbar wurden. Durch die Arbeiten von Domaille et al. und Berg et al. auf diesem Gebiet stehen präzise spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die ersten angeregten Zustände zur Verfügung /DSW 77/ /BKM 81/ /BKM 80a/ /BKM 80b/. Die Methode der Zweiphotonenspektroskopie wurde von Berg et al. angewandt, um die Rotationsstruktur des energetisch hoch liegenden $D^2\Sigma$ -Zustandes zu untersuchen /BKM 78/.

Die Bestimmung der Rotationsstruktur des elektronischen Grundzustands des CaCl wurde von Möller et al. durch MW-Absorptionsmessungen mit hoher Präzision durchgeführt /MSH 82/. Da diese Messungen zum Erreichen der notwendigen Nachweisempfindlichkeit bei sehr hohen MW-Frequenzen durchgeführt wurden, konnte auch hierbei keine Auflösung der HFS beobachtet werden.

Dieses gelang zum ersten Mal durch die Laser-RF-Molekülstrahlexperimente von Childs und Goodman /CCG 82a/. Das von Childs und Goodman angewandte Doppelresonanzverfahren ist im Prinzip mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Laser-MW-Experiment identisch, nur daß dort RF-Übergänge aus benachbarten Hyperfein- oder Spin-Rotations-Unterzuständen benutzt wurden, um das optisch entleerte Niveau wieder zu bevölkern. Durch diese Experimente wurden die Fein- und Hyperfeinkopplungskonstanten und deren Vibrations- und Rotationsabhängigkeit mit hoher Genauigkeit bestimmt. Durch eine Variante des Meßverfahrens konnte auch für die ersten beiden elektronisch angeregten Zustände eine obere Grenze für die sehr geringe HF-Aufspaltung dieser Zustände gegeben werden /CCG 81a/ /CCG 82a/.

Mit dem Verfahren der Mikrowellen-optischen-Polarisations-Spektroskopie gelang Ernst und Törring die Auflösung der Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges $N = 1 \rightarrow 0$ auch in einem Zellenexperiment /ETö 82/.

Die Lebensdauer der angeregten A, B und C Zustände des CaCl wurde von Dagdigian et al. /DCZ 73/ bestimmt durch zeitaufgelöste Messung der molekularen Fluoreszenzintensität nach gepulster Laseranregung. Die gemessenen Lebensdauern liegen im Bereich zwischen 25 - 40 ns. Im Rahmen der Arbeit von Dagdigian et al. wurden auch die Lebensdauern der angeregten Zustände einer Reihe von anderen Erdalkalimonohalogeniden MX ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$ $X = \text{F, Cl, Br, I}$) gemessen. Die erhaltenen Werte für die Lebensdauern liegen dabei alle im Bereich von 15 - 40 ns.

Bezüglich des elektrischen Dipolmoments des CaCl lagen bis 1982 nur die theoretischen Abschätzungen von Klynning und Martin /KMa 81/ vor. In Anlehnung an das ionische Bindungsmodell von Rittner /Rit 51/ hatten Klynning und Martin ein elektrostatisches Bindungsmodell für das CaCl aufgestellt. Die Vorhersagen dieses Modells über den

Potentialverlauf des Grund- und der ersten beiden angeregten Zustände stimmen recht gut mit den gemessenen Werten überein. Der vorhergesagte Wert des elektrischen Dipolmomentes ist mit $\mu \approx 0,4$ D deutlich zu klein und stellt somit die Gültigkeit des gesamten Modells in Frage. Grobe Abschätzungen über das Dipolmoment des CaCl aus den beobachteten Sättigungsintensitäten bei den MW-Absorptionsmessungen von Möller et al. /MSH 82/ hatten einen Wert von $\mu = 3 - 5$ D ergeben.

Eine erste experimentelle Abschätzung des elektrischen Dipolmoments wurde 1982 von Dagdigan veröffentlicht /Dag 82/. Sein Ergebnis von $\mu = 3,6$ (6) D stützt sich auf Ablenkungsmessungen eines CaCl-Molekülstrahls in einem elektrischen Quadrupolfeld. Die Messungen wurden im "starken" elektrischen Feld durchgeführt unter Vernachlässigung der Effekte der Fein- oder Hyperfeinstruktur.

Im November 1983 wurde von Honjou et al. /HAY 83/ die Ergebnisse einer ab-initio-Rechnung am CaCl veröffentlicht. Die mit diesen Rechnungen erhaltenen Werte der spektroskopischen Konstanten T_e , ω_e , r_e zeigen im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten Abweichungen, die kleiner als 5% sind. Für den Vibrationsgrundzustand des CaCl und den berechneten Gleichgewichtskernabstand wurde ein elektrisches Dipolmoment von $\mu = 4,2$ D ermittelt.

IV 2 Optische Spektren

Da die Doppelresonanzmessungen ein gezieltes Entleeren einzelner Grundzustands-Rotationsniveaus durch optisches Pumpen beinhalten, ist es notwendig, das optische Spektrum des zu untersuchenden Moleküls aufzunehmen und die beobachteten Linien zuzuordnen. Zur Aufnahme der Anregungsspektren des CaCl wurde beim Durchstimmen der Laserfrequenz die im Kreuzungsvolumen von Laser- und Molekülstrahl entstehende totale Fluoreszenz registriert. Aufgrund der Geometrie des experimentellen Aufbaus (Laser- und Molekülstrahl stehen senkrecht aufeinander) sind die erhaltenen Anregungsspektren Doppler-frei. Um eine Verbreiterung der optischen Anregungslinien durch Sättigungseffekte zu vermeiden, mußte der Laserstrahl auf 0,1 mW abgeschwächt werden ($I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$). Der Molekülstrahl wurde erzeugt durch Erhitzen von CaCl_2 und Ca-Metall auf Temperaturen von 1200 K. Eine Düsenöffnung von $\phi = 0,7 \text{ mm}$ erwies sich nach vielen Experimenten als guter Kompromiß, der noch genügend lange Zeiten von etwa 4 h erlaubte und gleichzeitig ein Verstopfen der Düse weitgehend unterband. Durch Messung des Signalstromes des PMT bei resonanter Einstrahlung des Laserlichtes konnte bei Kenntnis der apparativen Eigenschaften (Stromverstärkung, Quanteneffizienz, Detektionsraumwinkel) und unter der Annahme einer gleichen Vibrations- und Rotationstemperatur des Moleküls von $T = 1200 \text{ K}$ die Strahlintensität abgeschätzt werden:

$$I = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ sr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Die Unkenntnis der genauen thermischen Besetzung und der apparativen Parameter führt dazu, daß der tatsächliche Wert der Strahlintensität maximal um ein Faktor 4 von diesem abgeschätzten Ergebnis abweichen kann.

Zur Erhöhung der Strahlintensität wurde im Rahmen dieser Arbeit auch versucht, durch Einleiten eines hohen Edelgas-Stagnationsdruckes in den Ofen einen CaCl -Düsenstrahl zu erzeugen. Ein Düsenstrahl entsteht, wenn durch eine hohe Teilchendichte im Ofen die mittlere freie Weglänge deutlich kleiner wird als der Düsendurchmesser. Durch Stoßprozesse während der Expansion in das Vakuum der Ofenkammer wird die kinetische Energie der inneren Freiheitsgrade (Rotation, Vibration) in Translationsenergie umgewandelt. Man erhält einen stark kollimierten Überschallstrahl mit sehr niedrigen Rotations- und Vibrationstemperaturen. Die starke Kollimation des Düsenstrahls (Divergenzwinkel typisch nur $2 - 4^\circ$) führt dabei zu einem erheblichen Gewinn an Strahlintensität in Vorwärtsrichtung.

Wegen der begrenzten Pumpgeschwindigkeit des Vakuumsystems (6000 l/s) bedingt ein hoher Stagnationsdruck im Ofen eine kleine Düsenöffnung von $\phi \leq 0,1$ mm. Dieses führt jedoch zu einem häufigen Verstopfen der Ofendüse.

In Abbildung IV 1 sind optische Anregungsspektren vom Ursprung der $0 - 0$ ($v'' - v'$) Bande des $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ Systems dargestellt. Während im oberen Spektrum des effusiven Strahls auch Linien hoher v -Zustände starke Signale zeigen, sind diese im unteren Düsenstrahlspektrum stark unterdrückt. Das durch die Rotations- und Vibrationsabkühlung bedingte Ansteigen der Intensität der Signale von Übergängen aus niedrigen Rotationszuständen der $0 - 0$ Bande ist deutlich zu erkennen. Durch das Unterdrücken der Linien höherer Vibrationszustände wird das Spektrum erheblich vereinfacht. Doch wegen der oben genannten Probleme beim Betreiben des Düsenstrahls wurde schließlich nur noch mit einem effusiven Molekülstrahl gearbeitet.

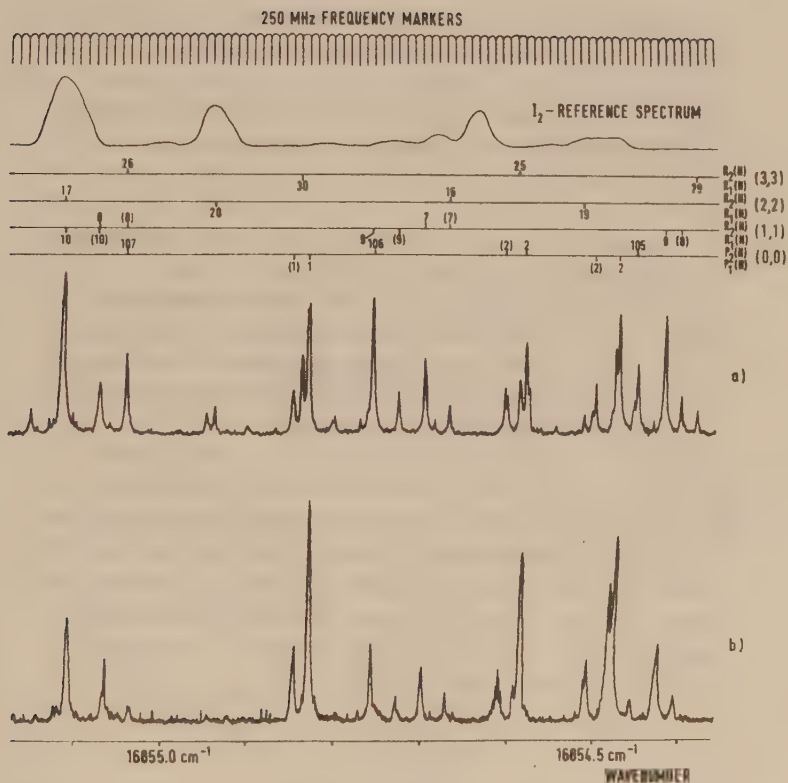


Abb. IV 1 Optisches Spektrum des CaCl am Ursprung der 0-0 Bande

Die Anregungslinien der Isotopenkombination $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$ sind durch Klammern markiert.

Messung a) : Stagnationsdruck $p = 2$ Torr Argon

b) : Stagnationsdruck $p = 40$ Torr Argon

Die spektrale Breite der beobachteten Anregungslinien beträgt etwa $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 45 \text{ MHz}$. Diese Linienbreite wird durch vier starke $\Delta F = \Delta J$ Hyperfeinkomponenten im Abstand von je 9,5 MHz hervorgerufen /CCG 81b/. Die natürliche Linienbreite von jeweils 15 MHz dieser einzelnen Komponenten verhindert die Auflösung der Hyperfeinstruktur im optischen Spektrum.

Um auch Doppelresonanzmessungen in angeregten Vibrationszuständen des elektronischen Grundzustandes durchführen zu können, wurden auch optische Anregungsspektren vom Ursprung der 1-1 Bande aufgenommen. Die geringe Intensität der Anregungslinien dieser Bande ($I_{\text{max}} = 5 \text{ nA}$) führten jedoch zu sehr schwachen Doppelresonanz-Signalen, sodaß Untersuchungen an noch höher angeregten Vibrationszuständen nicht mehr durchgeführt wurden.

Für beide vermessenen Vibrationsbanden ließen sich die gemessenen Linienpositionen mit einer maximalem Abweichung von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ aus den bekannten spektroskopischen Konstanten /BKM 80b/ vorherrechnen. Die Abstände von Linien innerhalb einer Bande konnten mit einer erheblich größeren Genauigkeit vorhergesagt werden, so daß auch die Spektren des effusiven Molekülstrahles eindeutig zugeordnet werden konnten.

IV 3 Doppelresonanz-Experimente

IV 3 1 Hyperfeinstruktur-Messungen

Bei der Durchführung der Laser-MW-Doppelresonanz-Experimente am CaCl wurde in einem ersten Schritt die Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges $N = 2 \leftarrow 1$ untersucht, um dann in einem zweiten Schritt Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Hyperfein-Komponenten durchzuführen.

Für diese Doppelresonanz-Experimente wurde die Laserfrequenz auf die $P_1(2)$ und $P_2(2)$ -Linien des $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ Systems abgestimmt, um die beiden Spin-Rotations-Unterniveaus des Rotationszustandes $N=2$ optisch zu pumpen und abzutasten. Der Rotationsübergang $N = 2 \leftarrow 1$ wird durch Einstrahlen von Mikrowellen im Frequenzbereich um $\nu = 18207,02 \text{ MHz}$ (unaufgespaltene Frequenz) induziert (siehe Abb. IV 2). Die Frequenzen der einzelnen Hyperfein-Komponenten des Rotationsüberganges wurden mit den Rotationskonstanten von Möller et al. /MSH 82/ und den Fein- und Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten von Childs und Goodman /CCG 82/ vorherberechnet.

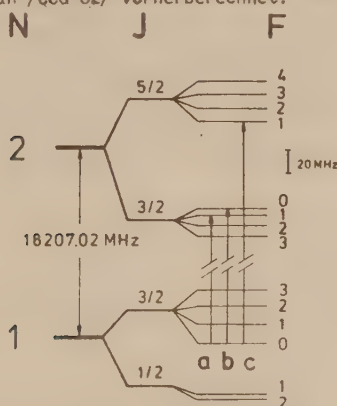


Abb. IV 2 Ausschnitt aus dem Termschema des Ca^{35}Cl

$F \rightarrow F'$ $J \rightarrow J'$	ν_{obs} (MHz)	ν_{calc} (MHz)
0 $\rightarrow$ 1	18236,107 $\pm$ 0,002	18236,104
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
1 $\rightarrow$ 2	18232,256 $\pm$ 0,010	18232,244
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
2 $\rightarrow$ 3	18228,297 $\pm$ 0,010	18228,300
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
3 $\rightarrow$ 4	18227,484 $\pm$ 0,010	18227,472
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
1 $\rightarrow$ 1	18221,300 $\pm$ 0,010	18221,297
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
2 $\rightarrow$ 2	18216,211 $\pm$ 0,008	18216,215
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
3 $\rightarrow$ 3	18215,765 $\pm$ 0,008	18215,753
3/2 $\rightarrow$ 5/2		
1 $\rightarrow$ 1	18196,258 $\pm$ 0,005	18196,262
1/2 $\rightarrow$ 3/2		
2 $\rightarrow$ 2	18193,528 $\pm$ 0,008	18193,524
1/2 $\rightarrow$ 3/2		
1 $\rightarrow$ 2	18187,258 $\pm$ 0,005	18187,258
1/2 $\rightarrow$ 3/2		
2 $\rightarrow$ 3	18185,068 $\pm$ 0,010	18185,068
1/2 $\rightarrow$ 3/2		
0 $\rightarrow$ 0	18161,760 $\pm$ 0,002	18161,758
3/2 $\rightarrow$ 3/2		
0 $\rightarrow$ 1	18155,469 $\pm$ 0,002	18155,463
3/2 $\rightarrow$ 3/2		
1 $\rightarrow$ 1	18140,648 $\pm$ 0,010	18140,656
3/2 $\rightarrow$ 3/2		
1 $\rightarrow$ 2	18131,647 $\pm$ 0,008	18131,651
3/2 $\rightarrow$ 3/2		
2 $\rightarrow$ 2	18115,618 $\pm$ 0,020	18115,621
3/2 $\rightarrow$ 3/2		

Tabelle IV 1 Gemessene und gerechnete Übergangsfrequenzen des Rotationsüberganges $N = 2 \rightarrow 1$ im $\text{Ca } ^{35}\text{Cl } \chi^2\Sigma$.

Es gelang mit diesem Doppelresonanz-Experiment die Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges $N = 2 \rightarrow 1$ zum ersten Mal vollständig aufzulösen. Die Linienpositionen der gemessenen Hyperfein-Komponenten sind zusammen mit den gerechneten Übergangsfrequenzen in Tabelle IV 1 dargestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen den gerechneten und den gemessenen Werten beweist die hohe Güte der verwendeten Molekülkonstanten.

Die Genauigkeit der gemessenen Linienpositionen beträgt zwischen 2 und 20 KHz. Sie wird maßgeblich bestimmt durch die Größe der nichtaufgelösten Zeeman-Aufspaltung in dem restlichen Magnetfeld der Erde (siehe Abb. IV 3).

Die Sättigungsleistung für MW-Übergänge im Molekülstrahl ist sehr klein, da Stöße zwischen den einzelnen Molekülen vernachlässigt werden können. Um eine Sättigungsverbreiterung der beobachteten Rotationsübergänge zu vermeiden, muß die Intensität der MW stark abgeschwächt werden. Bei Übergängen, die im Kopplungsfall b_{BJ} erlaubt sind (also solche mit $\Delta J = \Delta F = 1$), mußte die MW-Leistung auf etwa 20 nW/cm^2 reduziert werden, während bei "verbotenen" Übergängen (z.B. solche mit $\Delta J = \Delta F = 0$) deutlich höhere MW-Leistungen ($0,5 \text{ mW/cm}^2$) erforderlich waren.

Die aus dem Experiment abgeschätzte Sättigungsintensität für die "erlaubten" Übergänge $I_{\text{sat}} \approx 20 \text{ nW/cm}^2$ stimmt gut mit dem nach Demtröder /Dem 82/ ermitteltem Wert von 5 nW/cm^2 überein.

$$I_{\text{sat}} = \frac{c}{2 \cdot B_{12} \cdot \tau^2} \approx 5 \text{ nW/cm}^2$$

$$\text{mit } B_{12} = \frac{2 \cdot \pi^2}{3} \cdot \frac{|\mu_{12}|^2}{\epsilon_0 \cdot h^2}$$

$$|\mu_{12}| = \mu^2 \cdot \frac{(N+1)^2 - m_N^2}{(2N+1)(2N+3)}$$

c = Lichtgeschwindigkeit

$\mu = 4,2 \text{ D} = \text{e l}$. Dipolmoment des Moleküls

$\tau = 10 \text{ } \mu\text{s}$ = Durchflußzeit

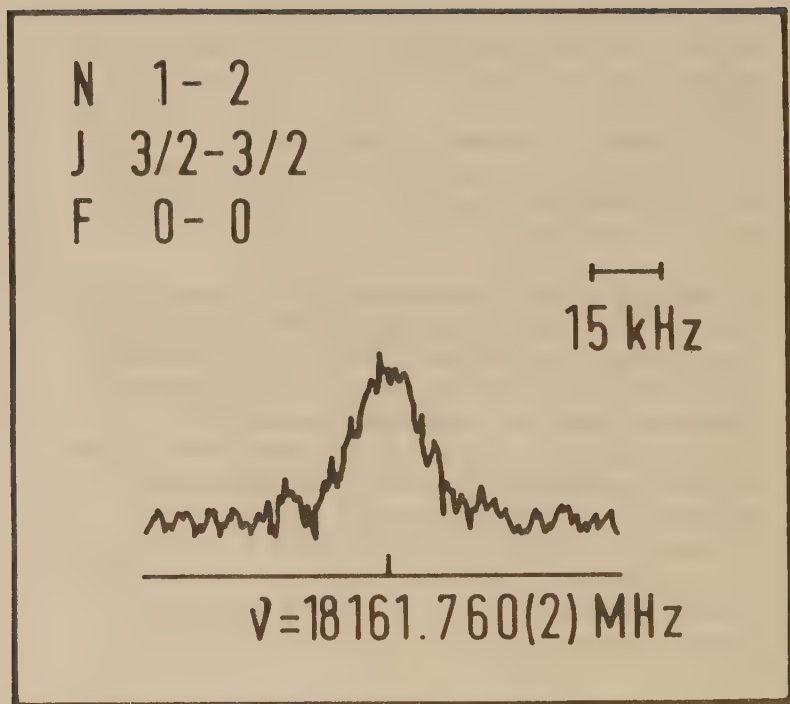


Abb. IV 3 Spektrum einer Hyperfeinkomponente des Rotationsüberganges
 $N = 2 \leftarrow 1$ im Ca^{35}Cl

Zeitkonstante $\tau_c = 125 \text{ ms}$; Signalmittelung über 5 Minuten

IV 3 2 Stark-Effekt-Messungen

An den drei in Abb. IV 3 mit 'a', 'b' und 'c' markierten Hyperfeinkomponenten des Rotationsüberganges $N = 2 \leftarrow 1$ im Vibrationsgrundzustand wurden Stark-Effekt-Untersuchungen durchgeführt. Messungen im Vibrationszustand $v = 1$ wurden an den Komponenten 'a' und 'b' des gleichen Rotationsüberganges durchgeführt.

Diese Übergänge wurden für die Stark-Effekt-Messungen ausgewählt, da sie zwischen Zuständen erfolgen, die entweder keine oder nur eine geringe Zeeman-Aufspaltung im Erdmagnetfeld zeigen, und somit eine präzise Bestimmung der Linienposition in Abwesenheit des elektrischen Feldes erlauben.

Aufgrund der Geometrie des experimentellen Aufbaus ($\vec{E}_{\text{Stark}} \parallel \vec{E}_{\text{MW}}$) und da jeder der drei beobachteten Übergänge von einem $F=0$ Zustand ausgeht, wird das Stark-Feld keine Aufspaltung, sondern nur eine Verschiebung dieser MW-Linien zur Folge haben.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwandten Aufbau der Stark-Elektroden waren die Messungen beschränkt auf einen Feldstärkebereich $E < 600 \text{ V/cm}$. Im Bereich höherer Feldstärken führten die Feldinhomogenitäten zu einer erheblichen Verbreiterung der Übergangslinien (z.B. bei $E = 400 \text{ V/cm} \rightarrow \Delta\nu_{\text{FWHM}} = 200 \text{ KHz}$).

Die im Vibrationsgrundzustand gemessenen Verläufe der Stark-Verschiebungen sind in Abb. IV 4 dargestellt. Die Auswertung der gemessenen Verschiebungen erfolgte durch das im Abschnitt II 6 näher beschriebene Verfahren : durch numerische Diagonalisierung des gesamten Hamilton-Operators (inklusive Stark-Wechselwirkung) werden unter Vorgabe eines abgeschätzten Dipolmomentes die Stark-Verschiebungen berechnet. Mittels eines Anpassungsverfahrens wird das eingesetzte Dipolmoment variiert, bis eine optimale Übereinstimmung der gerechneten mit den gemessenen Werten der Verschiebungen vorliegt.

Die folgenden Werte des elektrischen Dipolmomentes des Ca^{35}Cl wurden ermittelt :

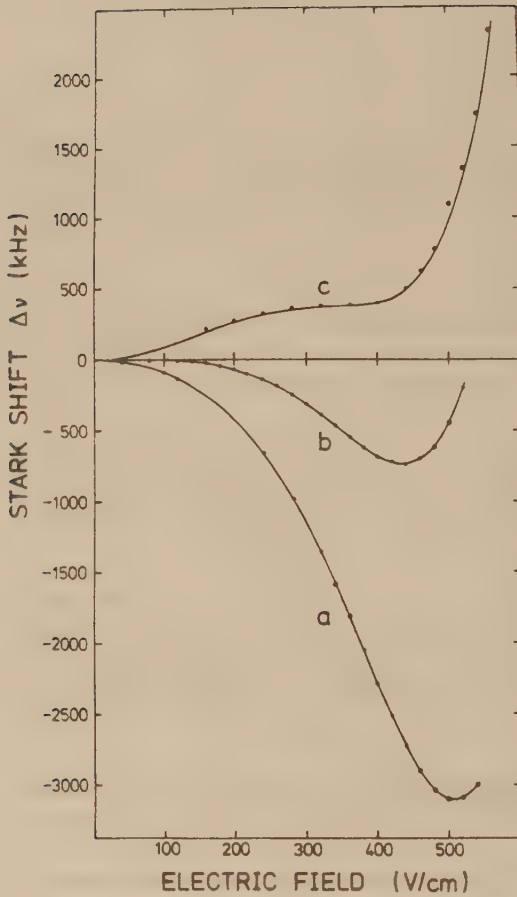


Abb. IV 4 Stark-Verschiebungen der MW-Übergänge a), b) und c). Die Meßfehler sind im Durchmesser der aufgetragenen Meßpunkte enthalten. Die durchgezogenen Linien stellen die mit $\mu = 4,265$ D errechneten Verschiebungen dar.

$$\mu (v=0) = 4,265(1) \pm 0,02 \text{ D}$$

$$\mu (v=1) = 4,281(1) \pm 0,02 \text{ D}$$

$$\text{wobei: } 1 \text{ D} = 1 \text{ Debye} \equiv 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm} \approx 1,60210 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Der in Klammern angegebene Wert stellt den statistischen Fehler des gefitteten Dipolmomentes dar. Der größere Fehler von $\pm 0,02 \text{ D}$ wird hervorgerufen durch die Genauigkeit bei der Bestimmung des Abstandes der Stark-Elektroden. Dieser Eichfehler begrenzt jedoch nicht die Genauigkeit, mit der die Differenz der Dipolmomente von $v=0$ und $v=1$ angegeben werden können. Es ist daher sinnvoll, in Anlehnung an die Dunham-Entwicklung, das elektrische Dipolmoment in Potenzen von $(v+1/2)$ zu entwickeln.

$$\begin{aligned} \mu (v) &= \sum_i \mu_i \cdot (v+1/2)^i \approx \mu_e + \mu_I \cdot (v+1/2) \\ &\approx 4,257(2) \text{ D} + 0,016(2) (v+1/2) \text{ D} \pm 0,02 \text{ D} \end{aligned}$$

Der ungewöhnliche Verlauf der Stark-Verschiebungen ist ein Ausdruck des Überganges vom 'schwachen' elektrischen Feld ($\Delta E_{\text{stark}} \ll \Delta E_{\text{HFS}}, \Delta E_{\text{SR}}$) zum 'starken' Feld ($\Delta E_{\text{stark}} \gg \Delta E_{\text{HFS}}, \Delta E_{\text{SR}}$). Durch die Präzessionsbewegung von $\vec{N}$ um die elektrischen Feldlinien bleibt im zeitlichen Mittel nur noch m_N , die Komponente von $\vec{N}$ entlang der Feldrichtung, erhalten. Dadurch geht mit steigender Feldstärke die Kopplung von $\vec{I}$ und $\vec{S}$ mit $\vec{N}$ stetig in eine Kopplung mit m_N über. Dieses führt dann gerade in der Übergangsregion zu komplizierten Verläufen der Stark-Verschiebungen. Ähnliche Phänomene werden in der Atomphysik beobachtet beim Übergang vom Zeeman-Effekt (schwaches Magnetfeld) zum Paschen-Back-Effekt (starkes Magnetfeld).

Unter Verwendung des ermittelten Dipolmomentes ist es nun möglich, den Verlauf der gemessenen Stark-Verschiebungen durch die Verschiebung der beteiligten Hyperfein-Zustände zu erklären : bis auf den energetisch am tiefsten liegenden Zustand zeigen die hier betrachteten Hyperfein-Niveaus im gemessenen Feldstärkebereich einen monotonen Verlauf der Stark-Verschiebung. (siehe Abb. IV 5) . Allein der Zustand $|N,J,F,m_F\rangle = |1,3/2,0,0\rangle$ zeigt schon in diesem Bereich einen Wechsel des Vorzeichens der Stark-Verschiebung, was dann zu den beobachteten Verläufen der Linienverschiebungen führt.

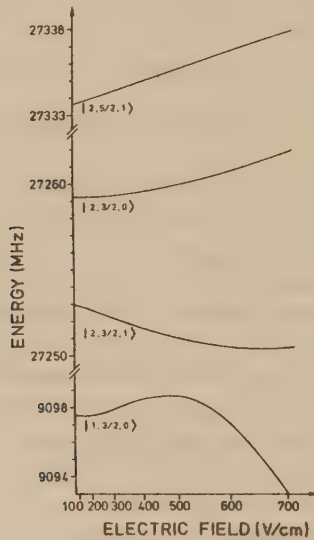


Abb. IV 5 Stark-Verschiebung der zu den Übergängen a), b) und c) gehörenden Energieniveaus $|N,J,F\rangle$; $m_F = 0$

Die in Abbildung IV 6 dargestellten Verläufe der Stark-Verschiebung der Hyperfein-Untersubstände der Rotationsniveaus $N = 1$ und 2 im Bereich des starken elektrischen Feldes ($\Delta E_{\text{Stark}} \gg \Delta E_{\text{HFS}}, \Delta E_{\text{SR}}$) zeigen eine einem $1/2$ Zustand identische Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Im Grenzbereich sehr hoher Feldstärken, wo die Stark-Verschiebungen vergleichbar werden mit dem energetischen Abstand benachbarter Rotationszustände ergeben sich Abweichungen vom zuvor beobachteten quadratischen Verlauf der Stark-Verschiebungen. Bei beliebig hohen Feldstärken erfahren letztendlich alle Niveaus eine Absenkung der Energie durch den Stark-Effekt. Dieses liegt daran, daß für jedes Rotationsniveau immer eine größere Anzahl von Zuständen mit höherem N als solche mit niedrigerem N vorliegen. Die gegenseitige Abstoßung der über den Stark-Effekt miteinander wechselwirkenden Zustände führt dann im Bereich beliebig hoher Feldstärken zur Absenkung der Energie eines jeden Zustandes.

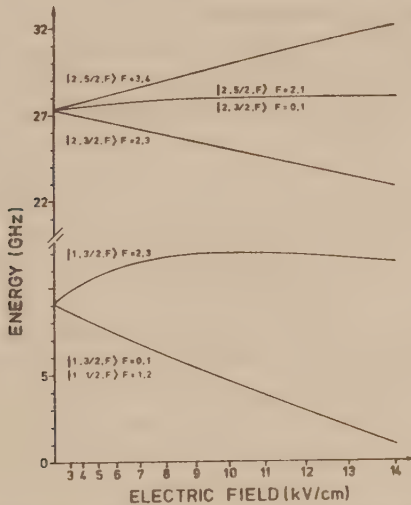


Abb. IV 6 Stark-Verschiebung der $m_F=0$ Untersubstände der Rotationsniveaus $N=1$ und $N=2$

V Messungen am Ca^{79}Br

V 1 Stand der Forschung

V 2 Optische Spektren

V 3 Doppelresonanz-Experimente

V 3 1 Hyperfeinstruktur-Messungen

V 3 2 Stark-Effekt-Messungen

V Messungen am Ca^{79}Br

V I Stand der Forschung

Im Vergleich zum CaCl sind am CaBr eine deutlich geringere Anzahl von Messungen durchgeführt worden.

Erste absorptionspektroskopische Experimente am CaBr wurden im Jahre 1928 von Walters und Barratt /WBa 28/ durchgeführt. Eine Vibrationsanalyse der optischen Spektren des CaBr gelang Harrington im Jahre 1942 /Har 42/.

Nach einer Pause von etwa 40 Jahren erschienen mit Anfang der achtziger Jahre eine Vielzahl von Arbeiten über das CaBr , da durch neue Laserspektroskopische Methoden eine Auflösung der Details des Spektrums des CaBr (Rotationsstruktur, Spinn-Rotations-Aufspaltung, Isotopieeffekte, Hyperfeinstruktur) möglich wurde.

Bernarth et al. /BFP 81a/ veröffentlichten Doppler-begrenzte Laserspektroskopische Untersuchungen. Durch Aufnahme und Analyse von mehr als 2000 optischen Linien des $X^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$ und des $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ -Systems konnte eine präzise Bestimmung der spektroskopischen Konstanten des X , A - und B -Zustands durchgeführt werden.

Mikrowellen-Absorptionsmessungen im Frequenzbereich um 300 GHz von Möller et al. /MSH 82/ führten zu einer präzisen Bestimmung der Rotationsstruktur des Grundzustands des CaBr .

Durch Kombination dieser Grundzustandsdaten mit den von Bernarth et al. /BFP 81a/ bestimmten optischen Linienpositionen konnte eine deutliche Steigerung der Präzision der spektroskopischen Konstanten des A - und des B -Zustands erreicht werden /BFP 81b/.

Die Auflösung der Hyperfeinstruktur des CaBr gelang mit den Doppler-freien Laserspektroskopischen Messungen von Bernarth et al. und mit deutlich höherer Genauigkeit durch die Doppelresonanzexperimente von Childs et al. :

Bernarth et al. /BFP 81b/ analysierten die Hyperfeinstruktur der optischen Linien der $X^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$ und der $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ Übergänge mit Hilfe der Meßmethode der intermodulierten Fluoreszenz. Wegen der Korrelation der Hyperfein-Kopplungskonstanten der betrachteten Zustände und der begrenzten Genauigkeit (≈ 1 MHz) der betrachteten Hyperfeinaufspaltungen gelang es jedoch nur, die magnetische Kopplungskonstante b und annähernde Werte für die Kopplungskonstante e_{eq} der untersuchten Zustände anzugeben.

Die Molekülstrahl Laser-RF-Doppelresonanzexperimente von Childs et al. erlaubten eine äußerst präzise Bestimmung aller Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten des $X^2\Sigma$ Grundzustandes des CaBr und deren Rotations- und Vibrationsabhängigkeit /CCG 81b/, /CCG82c/. Unter Verwendung ihrer Präzisen Grundzustandsdaten waren Childs et al. in der Lage /CCG 81c/, aus den optischen Spektren die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten des elektronisch angeregten $B^2\Sigma$ Zustands zu bestimmen.

Zum elektrischen Dipolmoment des CaBr lagen zur Zeit keine theoretischen oder experimentellen Abschätzungen oder Rechnungen vor. Allein die beim MW-Absorptionsexperiment von Möller et al. /MSH 82/ abgeschätzten Sättigungsintensitäten ließen erkennen, daß das elektrische Dipolmoment, ähnlich wie beim CaCl zwischen 3 und 5 Debye betragen muß.

V 2 Optische Spektren

Um die Doppelresonanzexperimente am CaBr durchführen zu können, ist es vorher notwendig, das optische Spektrum aufzunehmen und zu analysieren. Die Aufnahme der Doppler-freien Anregungsspektren erfolgte durch Registrierung der im Kreuzungsvolumen von Laser- und Molekülstrahl entstandenen Fluoreszenz beim Durchstimmen der Laserfrequenz. Der CaBr-Molekülstrahl wurde erzeugt durch Erhitzen eines stöchiometrischen Gemisches aus CaBr_2 und Ca-Metall. Der Molekülstrahl mußte auf Temperaturen um 1150 K erwärmt werden ($\phi_{\text{Düse}} = 0,7 \text{ mm}$). Die Intensität der beobachteten Fluoreszenzsignale war vergleichbar mit denen, die beim CaCl-Strahl registriert wurden ($I_{\text{PMT}} = 8 - 30 \text{ nA}$)

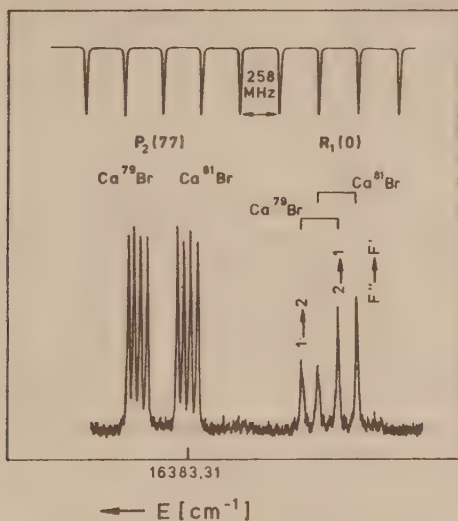


Abb. V 1 Ausschnitt aus dem optischen Spektrum des CaBr am Ursprung der 0-0 Bande

Analog zu den Messungen am CaCl wurden auch für die Doppelresonanzexperimente am CaBr die optischen Linien des $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ Systems benutzt. Abbildung V 1 zeigt einen Ausschnitt des optischen Spektrums vom Ursprung der 0-0 Bande. Man erkennt deutlich die durch die beiden Brom Isotope ^{79}Br (49,5 % Häufigkeit im natürlichen Gemisch) und ^{81}Br (50,5 % Häufigkeit) hervorgerufene Isotopieverschiebung. Ebenso klar ist die Hyperfeinstruktur der optischen Linien zu erkennen. Der Kernspin von $I=3/2$ der beiden Brom Isotope führt bei Rotationszuständen mit $N > 1$ zu je vier Hyperfein-Unterstufen, die dann im optischen Spektrum vier starke $\Delta F = \Delta J$ Hyperfein-Komponenten zur Folge haben. Die annähernd symmetrische Aufspaltung deutet darauf hin, daß magnetische Hyperfeinwechselwirkungen dominieren.

Die Zuordnung der einzelnen Linien des Anregungsspektrums erfolgte unter Zuhilfenahme der spektroskopischen Konstanten des CaBr von Bernarth et al. /BFP 81a/. Die einzelnen Hyperfein-Komponenten wurden unter Verwendung der Kopplungskonstanten von Childs et al. /CCG 81b/, /CCG 81c/ identifiziert.

Da das optische Spektrum wegen der Isotopieeffekte, der aufgelösten Fein- und Hyperfeinstruktur und der sehr dicht beieinander liegenden v-v Banden extrem reich an Linien ist, mußten zur eindeutigen Identifizierung einzelner Übergänge auch Doppelresonanzexperimente durchgeführt werden (vgl. Abschnitt III 1).

Hierzu wurde fest die bekannte MW-Frequenz des Rotationsüberganges $N=2 \leftarrow 1$, $J=5/2 \leftarrow 3/2$, $F=4 \leftarrow 3$ eingestrahlt und beim Durchstimmen der Laserwellenlänge das optische Spektrum und das Doppelresonanzsignal aufgenommen. Wie aus Abbildung V 2 deutlich zu erkennen ist, gelingt es mit dieser Methode, bestimmte Hyperfein-Komponenten einzelner Rotationslinien im Doppler-freien Anregungsspektrum zu markieren.

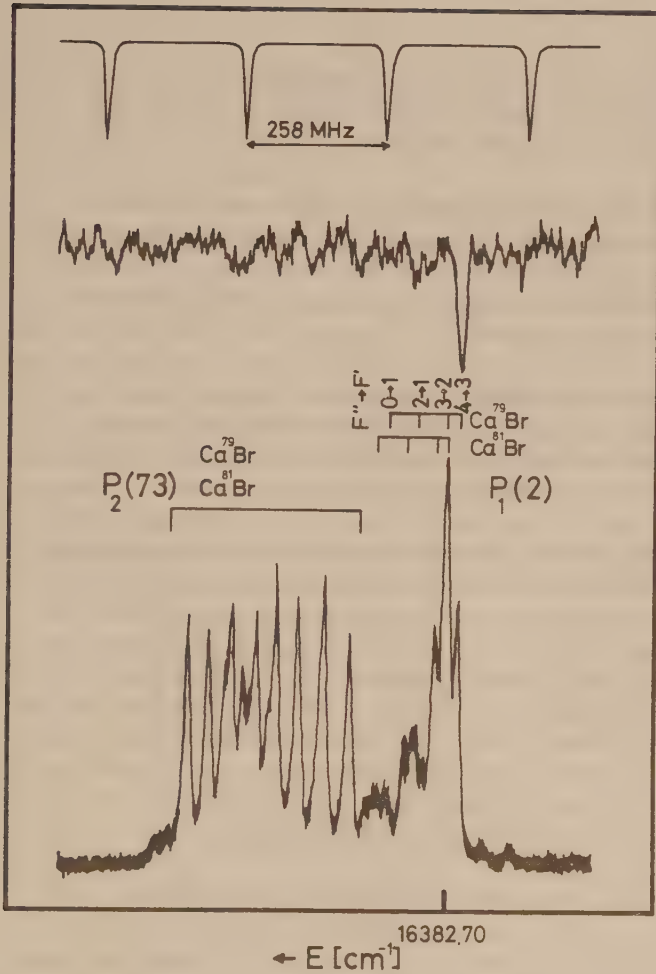


Abb. V 2 Optisches Spektrum in der Umgebung der $P_1(2)$ Linie.
 Die Hyperfein-Komponente $F=4+3$ der $P_1(2)$ Linie wurde
 durch den Rotationsübergang $N=2+1$, $J=5/2+3/2$, $F=4+3$
 gekennzeichnet.

V 3 Doppelresonanzexperimente am Ca^{79}Br

V 3 1 Hyperfeinstruktur-Messungen

Analog zum Vorgehen beim CaCl wurde auch bei den Laser-MW-Doppelresonanzexperimenten am CaBr zuerst die Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges $N = 2 \leftarrow 1$ untersucht, um dann im nächsten Schritt die Stark-Verschiebungen einzelner Hyperfein-Komponenten aufzunehmen.

Für die Doppelresonanzexperimente wurde die Laserfrequenz auf die $P_1(2)$ und die $P_2(2)$ Linien der 0-0 Bande des $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ Systems abgestimmt, um ein gezieltes optisches Pumpen und Abtasten der beiden Spin-Rotations-Untersustände des $N=2$ Niveaus zu erreichen. Da im optischen Spektrum des CaBr die Hyperfeinstruktur aufgelöst ist, ist es erforderlich, zum Nachweis einer jeden Hyperfein-Komponente des untersuchten Rotationsüberganges jeweils die entsprechende Hyperfein-Komponente der optischen Linie zu pumpen. Dieses stellt hohe Anforderungen an die elektronische Frequenzstabilisierung des Farbstofflasers, da mindestens für die Dauer einer Messung (5 - 15 min.) die Laserfrequenz auf der etwa 20 MHz breiten optischen Linie stehenbleiben mußte. Das vorliegende System zur Frequenzstabilisierung des Farbstofflasers erfüllte diese Anforderung, so daß ein Anbinden der Laserfrequenz an das molekulare Fluoreszenzsignal nicht erforderlich war.

Der Rotationsübergang $N = 2 \leftarrow 1$ wurde durch Einstrahlen von Mikrowellen um 11303,88 MHz (unaufgespaltene Frequenz) induziert. Die Übergangsfrequenzen der einzelnen Hyperfein-Komponenten wurden vorherberechnet unter Verwendung der Rotationskonstanten von Möller et al. /MSH 82/ und der Hyperfein-Kopplungskonstanten von Childs und Goodman /CCG 81b/.

Die Leistungsdichte der eingestrahnten Mikrowelle lag ähnlich wie bei den Experimenten am CaCl bei $I_0 \approx 10 \text{ nW/cm}^2$ für "erlaubte" (d.h. $\Delta J = \Delta F = 1$) Übergänge und bei etwa $0,1 \text{ mW/cm}^2$ für "verbotene" (z.B. $\Delta J = \Delta F = 0$) Übergänge.

In Tabelle V 1 sind die gemessenen Übergangsfrequenzen zusammen mit den berechneten Linienpositionen dargestellt.

Obwohl die beobachteten Linienbreiten ($\Delta \nu_{\text{FWHM}} \approx 20 - 70 \text{ KHz}$) und damit die Genauigkeit der bestimmten Linienpositionen ähnlich den beim CaCl gemessenen waren, ergaben sich beim CaBr erhebliche Differenzen zwischen den gemessenen und den gerechneten Übergangsfrequenzen. Die Abweichungen betragen im Mittel 50 KHz . Da sie zu fast gleichen Teilen positive und negative Werte annehmen, kann ein Fehler im eingesetzten Wert der Rotationskonstante ausgeschlossen werden.

Es wurde versucht, durch eine Anpassung der Spin-Rotations- und der Hyperfein-Kopplungskonstanten an die gemessenen Übergangsfrequen-

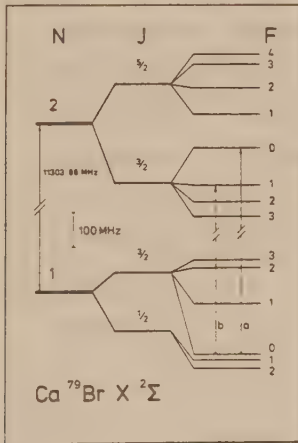


Abb. V 3 Ausschnitt aus dem Termschema des $\text{Ca } ^{79}\text{Br}$

quenzen zu einem verbesserten Satz von Kopplungskonstanten zu gelangen. Der Fit reproduzierte jedoch genau die von Childs et al. /CCG81b/ angegebenen Werte.

Die Ursache der Diskrepanzen ist somit ungeklärt. Die Tatsache, daß die Abweichungen für Übergänge zwischen Zuständen mit niedrigem F (also $F=1$ oder 0) nur etwa 5 KHz beträgt, läßt vermuten, daß Effekte der unaufgelösten Zeeman-Aufspaltung im Erdmagnetfeld für die Diskrepanzen zwischen den gemessenen und gerechneten Werten verantwortlich sind.

Tabelle V 1 Gemessene und gerechnete MW Übergangsfrequenzen im $\text{Ca}^{79}\text{Br } X^2\Sigma \quad N = 2 \leftarrow 1$

Übergang			ν_{calc} (MHz)	ν_{obs} (MHz)
$J' \leftarrow J''$	$F' \leftarrow F''$			
5/2 - 3/2	3 - 2		11338,071	11338,018(10)
5/2 - 3/2	4 - 3		11345,511	11345,578(10)
5/2 - 3/2	2 - 1		11369,057	11369,107(30)
3/2 - 1/2	3 - 2		11264,411	11264,455(10)
3/2 - 1/2	1 - 1		11321,880	11321,929(10)
3/2 - 3/2	1 - 0		11253,395	11253,388(5)
3/2 - 3/2	0 - 0		11313,078	11313,060(5)
3/2 - 1/2	2 - 1		11278,761	11278,840(20)

V 3 2 Stark-Effekt-Messungen am Ca^{79}Br

Die Stark-Effekt-Untersuchungen am Ca^{79}Br wurden an den im Term-schema von Abb. V 3 mit 'a' und 'b' gekennzeichneten Hyperfein-Komponenten des Rotationsüberganges $N = 2 \rightarrow 1$ durchgeführt.

Da auch hier, analog zu den Messungen am CaCl , beide Übergänge von einem $F = 0$ Niveau ausgehen und da die Geometrie des experimentellen Aufbaus die Auswahlregel $\Delta m_F = 0$ bedingt, wird der Stark-Effekt nur zu einer Verschiebung, jedoch zu keiner Aufspaltung der MW-Übergangslinien führen.

Die im Feldstärkebereich von $E = 0 - 500 \text{ V/cm}$ gemessenen Stark-Verschiebungen der beiden Hyperfein-Komponenten 'a' und 'b' sind in Abb. V 4 dargestellt. Die Fehler der Einzelmessungen sind durch entsprechende Fehlerbalken oder durch die Größe des gezeichneten Punktes wiedergegeben. Die ermittelten Stark-Verschiebungen zeigen einen annähernd quadratischen Verlauf.

Die Auswertung der gemessenen Stark-Verschiebungen erfolgte nach dem im Abschnitt II 6 beschriebenen Diagonalisierungs- und Anpassverfahren. Das Ergebnis für den Vibrationsgrundzustand lautet

$$\mu_{V=0} = 4,374(2) \pm 0,02 \text{ Debye}$$

Der Wert in Klammern stellt den statistischen Fehler der Anpassung dar, während die $\pm 0,02 \text{ D}$ von der Eichgenauigkeit des angelegten elektrischen Feldes herrühren.

Die durchgezogene Linie in Abb. V 4 zeigt den errechneten Verlauf der Stark-Verschiebung für das elektrische Dipolmoment $\mu = 4,374 \text{ D}$. Eine gute Übereinstimmung des gemessenen und des gerechneten Verlaufes ist zu beobachten.

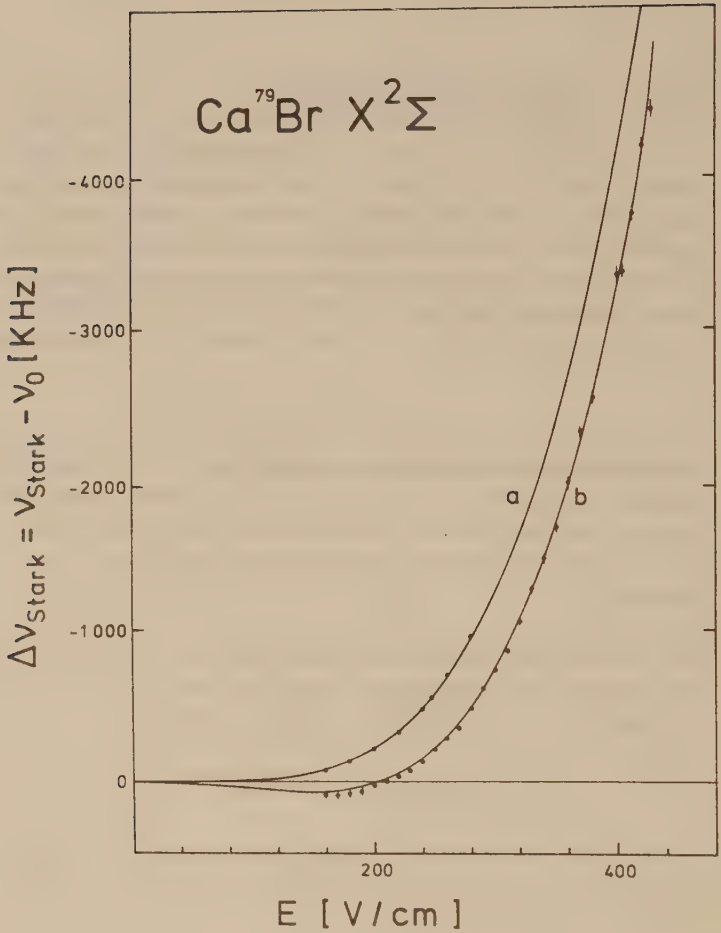


Abb. V 4 Stark-Verschiebungen der Hyperfein-Komponenten 'a' und 'b'. Die Meßfehler sind durch Fehlerbalken oder durch gezeichnete Größe der Meßpunkte dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt die mit $\mu = 4,374 \text{ D}$ errechneten Verschiebungen dar.

VI Interpretation der gemessenen elektrischen Dipolmomente

VI 1 Einleitung

VI 2 Das Rittner-Modell

VI 3 Das modifizierte Rittner-Modell

VI 4 Diskussion der Ergebnisse

VI Interpretation der gemessenen Dipolmomente

VI 1 Einleitung

Wie die Analyse der gemessenen Hyperfein-Kopplungskonstanten gezeigt hat /BFP 81a/, ist die chemische Bindung in den Molekülen aus der Gruppe der Erdalkalimonohalogenide annähernd vollständig ionisch. Es bietet sich daher an, zu versuchen, die gemessenen elektrischen Dipolmomente im Rahmen eines elektrostatischen Bindungsmodells zu erklären. Die Gültigkeit eines derartigen Bindungsmodells kann nicht nur anhand der vorhergesagten Dipolmomente abgeschätzt werden, da über den Verlauf der vorhergesagten Potentialkurve auch die spektroskopischen Konstanten berechnet und mit experimentellen Werten verglichen werden können.

Elektrostatische Bindungsmodelle sind bisher erfolgreich angewandt worden, um die Dipolmomente und Potentialkonstanten der ebenfalls vollständig ionisch gebundenen Alkalihalogenide zu berechnen. Eine direkte Anwendung dieser Modelle zur Berechnung der Eigenschaften (Dipolmomente und spektroskopische Konstanten) der Moleküle aus der Gruppe der Erdalkalimonohalogenide liefert keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Größen.

Erst durch eine Erweiterung der existierenden elektrostatischen Bindungsmodelle durch Törring /TEK 84/ gelingt es, auch für die hier untersuchte Klasse von Molekülen ein Modell aufzubauen, dessen Vorhersagen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergeben.

Die Potentialfunktion eines ionisch gebundenen Moleküls kann näherungsweise durch drei Beiträge zusammengesetzt werden :

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - \phi_{\text{elstat}}(r) - \frac{C_6}{r^6} \quad (22)$$

Der erste Term stellt die elektrostatische Abstoßung dar, die sich bei kleinen Kernabständen r durchdringenden Elektronenhüllen der beiden Ionen ergibt. Der Faktor A , im allgemeinen eine Funktion des Kernabstandes r , ist hier durch eine Konstante angenähert.

Die r^{-6} proportionale Van-der-Waals-Wechselwirkung ist auf eine Korrelation der Elektronenbewegung in den beiden Ionen zurückzuführen. Die Konstante C_6 kann in der Näherung von London /Lon 30/ aus den Polarisierbarkeiten α^+ , α^- und den Ionisationsenergien I^+ , I^- der beiden Ionen errechnet werden :

$$C_6 = 3/2 \cdot \alpha^+ \cdot \alpha^- \cdot \{ I^+ \cdot I^- / (I^+ + I^-) \}$$

Das elektrostatische Potential $\phi_{\text{elstat}}(r)$ zweier Ionen setzt sich zusammen aus der reinen Coulomb-Wechselwirkung $\sim e^2/r^2$ und der Wechselwirkung der gegenseitig in den beiden Ionen induzierten elektrischen Multipolmomente. Im folgenden soll der von Rittner /Rit 51/ entwickelte Ansatz für ϕ_{elstat} und das von Brumer und Karplus /BKa 72/ von diesem Ansatz abgeleitete "T-Rittner"-Modell dargestellt werden.

VI 2 Das Rittner-Modell

Das Rittner-Modell /Rit 51/ wurde von E.S. Rittner im Jahre 1951 entwickelt, um die experimentell bestimmten Dipolmomente und spektroskopischen Konstanten der Alkalihalogenide im Rahmen einer semiempirischen, klassischen Bindungstheorie zu erklären. Im Rahmen dieses Modells wird ein Molekül mit ionischer Bindung zusammengesetzt aus zwei Ionen mit sphärischer Ladungsverteilung, die durch das elektrische Feld des Nachbar-Ions polarisiert werden. In der gegenseitigen Polarisation der beiden Ionen werden im Rittner-Modell nur dipolare Anteile berücksichtigt.

Die in den beiden Ionen induzierten Dipolmomente μ^+ und μ^- sind dem ursprünglichen Moment $e \cdot r_e$ entgegengesetzt und führen somit zu einem reduzierten totalen Dipolmoment (siehe Abb. VI 1).

$$\mu = e r_e - \{ \mu^+ + \mu^- \} \quad (24)$$

$$\text{Mit } \mu^\pm = \alpha^\pm \cdot E_{\text{pol}}^\mp$$

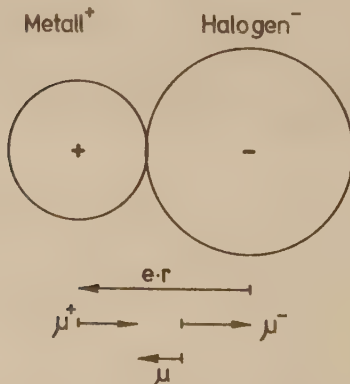


Abb. VI 1 Zusammensetzung des elektrischen Dipolmomentes eines ionischen Moleküls nach dem Rittner-Modell

Das polarisierende elektrische Feld E_{pol} wird hierbei dargestellt in einer Multipolentwicklung am Ort des Kernes des jeweiligen Ions. Quadrupolanteile und Terme höherer Ordnung werden vernachlässigt.

$$\mu^+ = \alpha^+ \cdot \{ e/r^2 + 2\mu^-/r^3 \} \quad (26)$$

$$\mu^- = \alpha^- \cdot \{ e/r^2 + 2\mu^+/r^3 \}$$

Durch das gleichzeitige Lösen der Gleichungen (26) erhält man die folgenden Ausdrücke für die induzierten Dipolmomente μ^+ und μ^- :

$$\mu^+ = \frac{r^4 \cdot e \cdot \alpha^+ + 2r \cdot e \cdot \alpha^+ \cdot \alpha^-}{r^6 - 4\alpha^+ \cdot \alpha^-} \approx \frac{e \cdot \alpha^+}{r^2} + \frac{2e \cdot \alpha^+ \cdot \alpha^-}{r^5} + \dots \quad (27)$$

$$\mu^- = \frac{r^4 \cdot e \cdot \alpha^- + 2r \cdot e \cdot \alpha^- \cdot \alpha^+}{r^6 - 4\alpha^- \cdot \alpha^+} \approx \frac{e \cdot \alpha^-}{r^2} + \frac{2e \cdot \alpha^- \cdot \alpha^+}{r^5} + \dots$$

Um eine schnelle Konvergenz der obigen Potenzreihenentwicklung zu gewährleisten und um Singularitäten in den exakten Ausdrücken für die induzierten Dipolmomente zu verhindern, muß die Bedingung

$$r^6/4\alpha^+ \cdot \alpha^- \gg 1 \quad (28)$$

erfüllt sein. Mit der Kenntnis der induzierten Dipolmomente läßt sich dann das elektrostatische Wechselwirkungspotential angeben:

$$\Phi_{\text{elstat}} = - \frac{e^2}{r} - \frac{e \cdot (\mu^+ + \mu^-)}{r^2} - \frac{2\mu^+ \cdot \mu^-}{r^3} + \frac{(\mu^+)^2}{2\alpha^+} + \frac{(\mu^-)^2}{2\alpha^-} \quad (29)$$

Rittner

Dieses Potential setzt sich zusammen aus der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Ionen, der Wechselwirkung der induzierten Dipolmomente mit der Ladung des jeweiligen Liganden, der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden induzierten Momenten und der Eigenenergie der beiden induzierten Dipole. Nach dem

Einsetzen dieses elektrostatischen Wechselwirkungspotentials in Gleichung (22) können nun die dem Gesamtpotential entsprechenden spektroskopischen Molekülkonstanten berechnet werden und zusammen mit den aus den Gleichungen (24) und (27) bestimmten Dipolmomenten mit experimentell bestimmten Werten verglichen werden.

Für die Moleküle aus der Gruppe der Alkalihalogenide ist das oben genannte Konvergenzkriterium , Gleichung (28), sehr gut erfüllt. Das Verhältnis $r^6/4\alpha^+\cdot\alpha^-$ ist im Durchschnitt gleich 50, die zu erwartenden Polarisierungseffekte sind also klein ($e\cdot r_e - \mu < 1/5 \cdot e\cdot r_e$) Die Vorhersagen des Rittner-Modells für die Dipolmomente und die spektroskopischen Molekülkonstanten stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Die Abweichungen zwischen den gerechneten und den gemessenen Werten beträgt je nach Ursprung des verwendeten Satzes von Polarisierbarkeiten zwischen einem und fünf Prozent.

Ähnlich gute Resultate liefert das von Brumer und Karplus entwickelte "truncated (abgeschnittene) Rittner"-Modell. Diese beiden Autoren berechneten das Wechselwirkungspotential zweier Ionen mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes. In dieser quantenmechanischen Betrachtung wurden nur Beiträge bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt. Diese Beschränkung bewirkt, daß jede Wechselwirkung zwischen den beiden induzierten Dipolmomenten vernachlässigt wird. Die Rechnungen reproduzieren den ersten Term der Rittnerschen Potenzreihenentwicklung der induzierten Dipolmomente (Gleichung 27):

$$\mu^{\pm} = \frac{e\cdot\alpha^{\pm}}{r^2} \quad (30)$$

Für die Erdalkalimonohalogenide ergibt jedoch keines dieser beiden Modelle befriedigende Ergebnisse für den Potentialverlauf und die elektrischen Dipolmomente. Da für diese Moleküle $r^6/4\alpha^+\cdot\alpha^- \approx 2$ gilt, ist zu erwarten, daß im Rittner Modell die Polarisierungseffekte

deutlich überschätzt werden. Dieses zeigt sich in den nach dem Rittner-Modell errechneten Werten der induzierten Dipolmomente, die zusammen das ursprüngliche Moment $e \cdot r_e$ bei weitem übertreffen.

z.B. $\text{CaCl} : e \cdot r_e = 11,7 \text{ D} \quad \mu_{\text{Rit.}}^+ = 16,9 \text{ D} \quad \mu_{\text{Rit.}}^- = 11,5 \text{ D}$

Es ist unmittelbar einsichtig, daß ein Abschneiden der Potenzreihenentwicklung von $\mu^\pm$ (Gleichung 27), wie es im T-Rittner-Modell von Brumer und Karplus erfolgt, auch zu kleineren Polarisierungseffekten führen wird. Doch wie aus der Tabelle VI 3 und den Abbildungen VI 4 und 5 ersichtlich ist, ergibt das T-Rittner-Modell zwar für einen Teil der Erdalkalimonohalogenide sinnvolle Werte des elektrischen Dipolmomentes, jedoch keineswegs für alle, und die von diesem Modell vorhergesagten spektroskopischen Konstanten weichen auch erheblich von den experimentell bestimmten Werten ab.

Zwei Effekte werden im Rahmen des Rittner-Modells vernachlässigt, die zwar bei den Alkalihalogeniden nur verschwindende Auswirkungen haben, bei den Erdalkalimonohalogeniden jedoch wichtige Beiträge ergeben:

- a) Vernachlässigung von Momenten höherer Multipolarität bei der gegenseitigen Polarisierung der Ionen und
- b) Vernachlässigung der Inhomogenität des polarisierenden Feldes

Beiträge dieser Effekte spielen bei den Erdalkalimonohalogeniden eine so wichtige Rolle, weil zum einen die Bindungslängen deutlich kleiner sind als bei den Alkalihalogeniden, und da zum anderen die Polarisierbarkeiten der Erdalkalitionen um eine Größenordnung größer sind als die der Alkalitionen. Es müssen daher Modifikationen, die diese Punkte berücksichtigen, am Rittner-Modell vorgenommen werden, damit mit diesem Modell sinnvolle Rechnungen an den Erdalkalimonohalogeniden durchgeführt werden können. Diese von Törring erarbeiteten Erweiterungen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

VI 3 Das modifizierte Rittner-Modell

Die Moleküle aus der Gruppe der Erdalkalimonohalogenide zeigen, wie schon zuvor dargestellt, die folgende Struktur: es liegen zwei Ionen, Metall^{++} und Halogen^- , vor und ein einzelnes, nicht-bindendes Valenzelektron, welches am Metallion lokalisiert ist (siehe Abb. VI 2). Die Polarisierung des einfach geladenen Metall^+ -Ions kann dargestellt werden durch eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes des Valenzelektrons hinweg vom Schwerpunkt des Metall^{++} -Ions. (Quantenmechanisch wird diese durch eine { hier s-p } Hybridisierung des s-Valenzelektrons beschrieben.) Das induzierte Dipolmoment ist proportional zur Verschiebung Δr des Schwerpunktes der Ladungsverteilung des Valenzelektrons hinweg vom Schwerpunkt des als unpolarisierbar zu betrachtenden Metall^{++} -Ionenrumpfes.

$$\mu^+ = e \cdot \Delta r \quad (31)$$

Unter der Annahme, daß die Ladungsverteilung des Valenzelektrons annähernd sphärisch bleibt, kann das polarisierende Feld des Metall^+ -Ions nun mit guter Genauigkeit als eine Überlagerung der Felder zweier Punktladungen Metall^{++} und e^- im Abstand r beziehungsweise $r+\Delta r$ vom Halogen-Ion dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \mu^- &= \alpha^- \cdot E_{\text{pol}}^+ \\ &= \alpha^- \cdot \left\{ \frac{2e}{r^2} - \frac{e}{(r+\Delta r)^2} \right\} \end{aligned} \quad (32)$$

Da bei der Polarisierung des Halogen-Ions jedes der sechs äußeren p-Elektronen beiträgt, werden die Verschiebungen Δr , die jedes Elektron erfährt, sehr klein bleiben, und wir können es folglich weiterhin wie im herkömmlichen Rittner-Modell behandeln : das

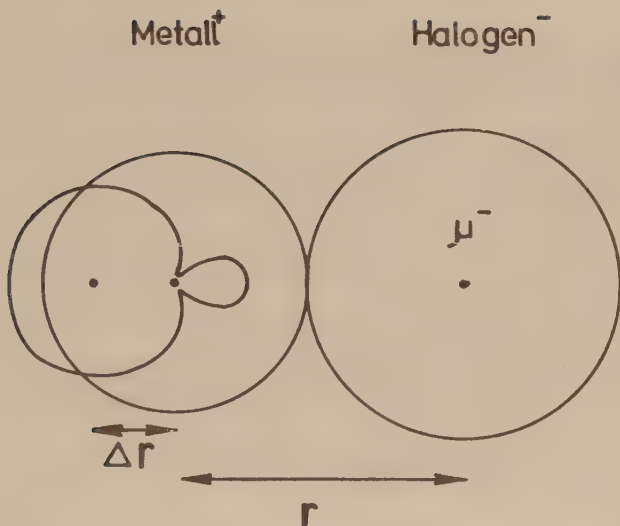


Abb. VI 2 Struktur eines Erdalkalimonohalogenid Moleküls. Δr bezeichnet die Verschiebung des Ladungsschwerpunktes des Valenzelektrons relativ zum Schwerpunkt des Metall⁺⁺.

polarisierende Feld des Halogen-Ions am Ort des Valenzelektrons wird dargestellt als die Überlagerung des Feldes einer Punktladung und das eines elektrischen Dipols im Abstand $(r+\Delta r)$.

$$\begin{aligned} \mu^+ &= e \cdot \Delta r = \alpha^+ \cdot E_{\text{pol}}^- & (33) \\ &= \alpha^+ \cdot \left\{ \frac{e}{(r+\Delta r)^2} + \frac{2\mu^-}{(r+\Delta r)^3} \right\} \end{aligned}$$

Durch Kombination der Gleichungen (32) und (33) erhält man eine Rekursionsformel , die die Berechnung von Δr erlaubt:

$$\Delta r = \frac{\alpha^+}{(r+\Delta r)^2} + \frac{4\alpha^+ \cdot \alpha^-}{r^2(r+\Delta r)^3} - \frac{2\alpha^+ \cdot \alpha^-}{(r+\Delta r)^5} \quad (34)$$

Das aus diesem Ansatz entstandene elektrostatische Bindungspotential hat dann die folgende Gestalt:

$$\Phi_{\text{elstat.}} = - \frac{2e^2}{r} + \frac{e^2}{(r+\Delta r)} + \frac{(\mu^+)^2}{2\alpha^+} - \frac{(\mu^-)^2}{2\alpha^-} \quad (35)$$

Nach dem Einsetzen dieses Modellpotentials in den Ausdruck für das gesamte Wechselwirkungspotential (Gleichung 22) müssen jetzt nur noch die beiden freien Konstanten der Abstoßung, A und ρ , an das jeweilige Molekül angepaßt werden.

Dieses erfolgt durch eine Anpassung des Potentials an die experimentell bestimmten Werte des Gleichgewichtskernabstandes r_e (aus der Rotationskonstante B_e) und der Kraftkonstante des Potentials (aus der Schwingungskonstante ω_e):

$$\frac{d}{dr} V (r_e) = 0 \quad (36)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} V (r_e) = \frac{2 \cdot a_0}{r_e^2} = \frac{2 \cdot \omega_e^2}{r_e^2 \cdot 4 \cdot B_e}$$

Aus den höheren Ableitungen der Potentialfunktion an der Stelle $r=r_e$ können die Potentialkonstanten a_i bestimmt werden, aus denen dann (vergl. II 3) nach Dunham /Dun 41/ die spektroskopischen Molekülkonstanten (z.B. α_e , $\omega_e x_e$, β_e , $\omega_e y_e$, γ_e , ...) errechnet werden können.

$$a_n \cdot a_0 = \frac{r_e^{n+2}}{(n+2)!} \cdot \frac{d^{(n+2)}}{dr^{(n+2)}} V (r_e) \quad (37)$$

Zur Bestimmung der sehr kleinen spektroskopischen Konstanten wie zum Beispiel β_e und $\omega_e y_e$ sind sehr hohe Potentialkonstanten a_i , das heißt noch höhere Ableitungen der Potentialfunktion, erforder-

lich. Deren Relevanz für das hier vorgestellte ionische Bindungsmodell ist jedoch begrenzt. Diese Einschränkungen sind zum einen begründet in der Präzision dieser Konstanten (die Ableitungen werden numerisch gebildet) und zum anderen in der Tatsache, daß bei den hier betrachteten Molekülen bei Kernabständen um 6,5 Å die ionische Bindung in eine kovalente übergeht, und somit in den oberen Teilen der Potentialkurve dieses rein elektrostatische Bindungsmodell nicht mehr anwendbar ist.

Zum Test des hier vorgestellten Bindungsmodells wurden daher neben den vorhergesagten Werten des elektrischen Dipolmomentes nur die ersten spektroskopischen Konstanten α_e und $\omega_e x_e$ herangezogen.

Eine weitere Größe, anhand derer die Güte des elektrostatischen Modellpotentials getestet werden kann, ist die Dissoziationsenergie D_i für den Zerfall in freie Ionen. Da die Moleküle jedoch in neutrale Teilchen dissoziieren, muß zu den experimentell ermittelten Werten der Dissoziationsenergie D_0 noch die Ionisationsenergie des Metallatoms I und die Elektronenaffinität E des Halogenatoms mit berücksichtigt werden:

$$D_i = D_0 + 1/2 \cdot \omega_e + I - E \quad (38)$$

mit D_0 = Energieschwelle für die Dissoziation
in neutrale Atome

Die kritischsten Eingabedaten, die in das Modellpotential einfließen, sind die Polarisierbarkeiten α^+ und α^- der beiden Ionen.

Für die einfach positiv geladenen Erdalkali-Ionen stehen keine experimentellen Werte für das α^+ zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die von Hildenbrand /Hil 68/ nach einer Näherungsformel von Mayer und Goeppert-Mayer /MGM 33/ berechneten Polarisierbarkeiten verwendet (Tabelle VI 1). Auch wenn die tatsächlichen Polarisierbarkeiten etwas von den hier benutzten abweichen, so geben diese doch sicher den Verlauf der Polarisierbarkeiten innerhalb der Gruppe der Erdalkali-Ionen wieder.

Für die Polarisierbarkeiten α^- der Halogen-Ionen stehen experimentelle Werte von Pauling /Pau 27/ aus Kristallfeldmessungen zur Verfügung. Dieser Satz von Werten wurde an die gemessenen elektrischen Dipolmomente der Alkalihalogenide angepaßt, um eine Umrechnung der Paulingschen Polarisierbarkeiten der freien Ionen in die der im Molekül gebundenen zu vollziehen.

Die Daten der Ionisierungsenergie der Erdalkali- und der Halogen-Atome sowie die Werte der Elektronenaffinität der Halogene wurden dem Landolt-Börnstein /LBö 80/ entnommen (Tabelle VI 2). Die spektroskopischen Molekülkonstanten r_e , ω_e , α_e , $\omega_e x_e$ und D_0 entstammen den Tafelwerken von Huber und Herzberg /HHe 79/ oder denen von Rosen /Ros 70/, sofern nicht neuere mikrowellen- oder Laserspektroskopische Messungen vorlagen.

Tabelle VI 1 Polarisierbarkeiten der Erdalkali- und Halogen-Ionen

Ion	Polarisierbarkeit der freien der freien Ionen α^+ , α^- ($\text{\AA}^3$)	Effektive Polarisierbarkeiten α^- ($\text{\AA}^3$)
Be^+	1	
Mg^+	3	
Ca^+	7	
Sr^+	9	
Ba^+	12	
F^-	1,05	0,69
Cl^-	3,69	2,55
Br^-	4,81	3,50
I^-	7,16	5,35

Die effektiven Polarisierbarkeiten der Halogen-Ionen wurden errechnet durch Anpassung der Werte der freien Ionen an die Dipolmomente der Alkalihalogenide.

Referenzen: α^+ /Hil 68/

α^- /Pau 27/

Tabelle VI 2 Verwendete Ionisationsenergien und Elektronaffinitäten

Atom	I (eV)	I^+ (eV)	$E = I^-$ (eV)
Be	9,32	18,2	
Mg	7,64	15,0	
Ca	6,11	11,9	
Sr	5,69	11,0	
Ba	5,21	10,0	
F			4,1
Cl			3,78
Br			3,52
I			3,12

Referenz : /LBö 80/

VI 4 Diskussion der Ergebnisse des modifizierten Rittner-Modells

In Tabelle VI 3 und in den Abbildungen VI 4 und 5 sind die unter Verwendung des modifizierten Rittner-Modells errechneten Molekülkonstanten μ , α_e , $\omega_e x_e$ und D_i wiedergegeben. Zum Vergleich sind die mit Hilfe des T-Rittner-Modells errechneten Werte und, wo vorhanden, experimentell bestimmte Molekülkonstanten zusammengestellt. Zusätzlich ist noch der Wert des Verhältnisses $\Delta r/r_e$ angegeben. Dieser Parameter drückt die Verschiebung des Ladungsschwerpunktes des Valenzelektrons in Einheiten des Gleichgewichtskernabstandes aus. Er ist ein direktes Maß für den Einfluß der

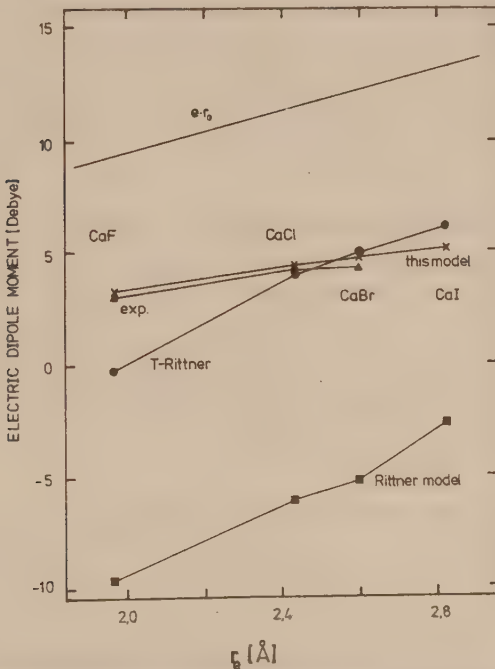


Abb. VI 4 Gemessene und mit den oben genannten Modellen errechnete Werte des Dipolmomentes der Calciummonohalogenide

Inhomogenität des polarisierenden Feldes am Ort des Metall⁺-Ions.

Das elektrische Dipolmoment ist eine der empfindlichsten Testgrößen zur Abschätzung der Güte eines Bindungsmodells. Wie aus Abbildung VI 4 zu entnehmen ist, werden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Dipolmomente des CaCl und des CaBr mit guter Genauigkeit von dem modifizierten Rittner-Modell vorhergesagt.

Die mit dem T-Rittner-Modell berechneten Dipolmomente dieser beiden Verbindungen liegen auch nahe bei den gemessenen Werten, jedoch ist diese Übereinstimmung auf eine zufällige Kompensation einander gegenläufiger Vernachlässigungen zurückzuführen. Dieses ist auch daran zu erkennen, daß für jene Verbindungen, für die das T-Rittner-Modell korrekte Vorhersagen über das elektrische Dipolmoment macht, die anderen Molekülkonstanten α_e , $\omega_e x_e$ und D_i sehr stark von den experimentellen Werten abweichen (Abb. VI 5).

Eine glänzende Bestätigung erfuhr das modifizierte Rittner-Modell durch die Ergebnisse der Stark-Effekt-Messungen von Childs et al. /CGN 84/ am CaF. Die Ergebnisse wurden von Herrn Childs freundlicherweise vor deren Veröffentlichung uns zur Verfügung gestellt. Der gemessene Wert des elektrischen Dipolmomentes des CaF von $\mu = 3,07$ D stimmt sehr gut mit der Vorhersage des modifizierten Rittner-Modells ($\mu = 3,34$ D) überein, während das T-Rittner-Modell einen negativen Wert ergibt.

Die im Rahmen des modifizierten Rittner-Modells berechneten Molekülkonstanten α_e , $\omega_e x_e$ und D_i stimmen gut mit den gemessenen Werten überein (Abb. VI 5). Die relativen Abweichungen betragen im Durchschnitt fünf Prozent. Für die Alkalihalogenide konnte mit dem Rittner-Modell eine etwas bessere Übereinstimmung erzielt werden, doch sind die in jener Klasse von Verbindungen auftretenden Polarisierungseffekte auch deutlich kleiner und daher auch einfacher zu erfassen.

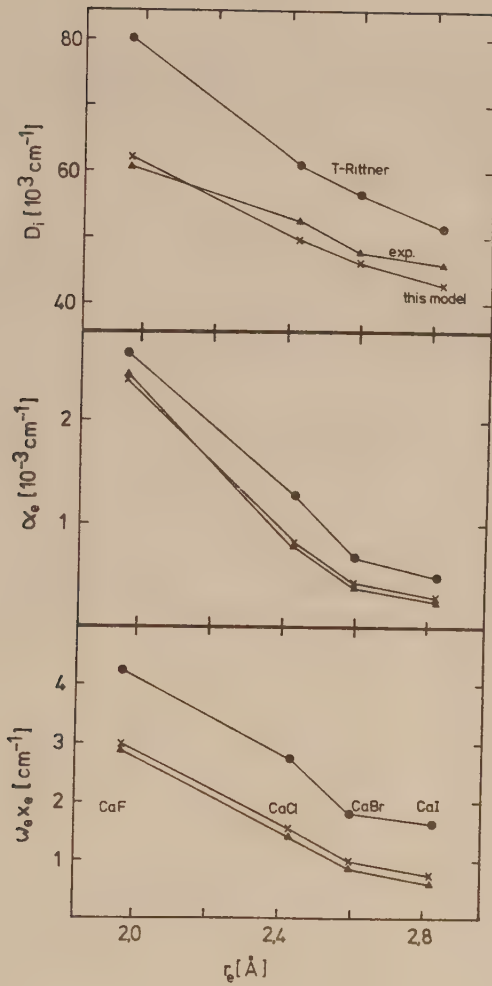


Abb. VI 5 Gemessene und mit den oben genannten Modellen gerechnete Werte der Molekülkonstanten α_e , $\omega_e x_e$ und D_i für die Calciummonohalogenide

Die von dem neuen Modell berechneten Dissoziationsenergien weichen um durchschnittlich $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ von den experimentellen Werten ab. Die gerechneten Werte liegen mit Ausnahmen des CaF alle zu hoch. Die Abweichungen bewegen sich jedoch alle noch innerhalb der Fehler der experimentellen Daten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das von Törring vorgeschlagene elektrostatische Bindungsmodell für die Erdalkalimonohalogenide die auftretenden Polarisierungseffekte mit guter Genauigkeit beschreibt. Die relative Genauigkeit der Vorhersagen dieses Modells ist ähnlich gut wie die des Rittner-Modells bei der Beschreibung der Alkalihalogenide.

Ein besonderer Vorzug des neuen Bindungsmodells ist, daß es ohne eine Anpassung neuer freier Parameter an gemessene Molekülkonstanten auskommt. Abgesehen von B_e und ω_e , welche benutzt werden, um die Parameter der molekularen Abstoßung anzupassen, greift dieses modifizierte Rittner-Modell allein auf die physikalischen Eigenschaften (Polarisierbarkeiten, Ionisationsenergien und Elektronenaffinität) der am Aufbau des Moleküls beteiligten Atome bzw. Ionen zurück.

Tabelle VI 3 Vergleich der gemessenen und gerechneten Werte der Molekülkonstanten der Erdalkalimonohalogenide

Molekül		$\Delta r/r_e$	μ (D)	D_i (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	ω_{exe} (cm ⁻¹)
MgF	dieses Modell	0.3767	3.65	66200	4.24·10 ⁻³	4.35
	exp:			67200	4.70·10 ⁻³	4.94
	T-Rittner:		2.62	80700	4.90·10 ⁻³	6.91
MgCl	dieses Modell	0.2672	4.25	53100	1.59·10 ⁻³	2.24
	exp:			57500	1.58·10 ⁻³	2.10
	T-Rittner:		5.05	63400	2.52·10 ⁻³	4.00
CaF	dieses Modell	0.4955	3.34	62200	2.40·10 ⁻³	3.01
	exp:		3.07	60700	2.45·10 ⁻³	2.91
	T-Rittner:		-0.1	80300	2.67·10 ⁻³	4.27
CaCl	dieses Modell	0.3603	4.47	49600	8.38·10 ⁻⁴	1.54
	exp:		4.27	52500	7.99·10 ⁻⁴	1.37
	T-Rittner		3.98	61000	12.89·10 ⁻⁴	2.74
CaBr	dieses Modell	0.3266	4.81	46600	4.27·10 ⁻⁴	0.98
	exp:		4.36	47500	4.04·10 ⁻⁴	(0.86)
	T-Rittner		4.96	56800	6.87·10 ⁻⁴	1.86
CaJ	dieses Modell	0.2839	5.25	42700	2.89·10 ⁻⁴	7.64·10 ⁻¹
	exp:			45900	2.64·10 ⁻⁴	6.28·10 ⁻¹
	T-Rittner:		6.17	51500	5.02·10 ⁻⁴	1.64

Fortsetzung der Tabelle VI 3

SrF	dieses Modell	0.5112	3.67	59100	$1.58 \cdot 10^{-3}$	2.33
	exp:			58100	$1.55 \cdot 10^{-3}$	2.27
	T-Rittner:		-0.83	78500	$1.82 \cdot 10^{-3}$	3.22
SrCl	dieses Modell	0.3701	5.08	47300	$4.83 \cdot 10^{-4}$	1.10
	exp:			49100	$4.52 \cdot 10^{-4}$	0.97
	T-Rittner:		4.01	58500	$7.47 \cdot 10^{-4}$	1.99
BaF	dieses Modell	0.5589	3.45	57800	$1.30 \cdot 10^{-3}$	2.09
	exp:			58000	$1.16 \cdot 10^{-3}$	1.83
	T-Rittner:		-2.7	79400	$1.45 \cdot 10^{-2}$	2.72
BaCl	dieses Modell	0.4037	5.14	46200	$3.75 \cdot 10^{-4}$	$9.67 \cdot 10^{-1}$
	exp:			48500	$3.34 \cdot 10^{-4}$	$8.17 \cdot 10^{-1}$
	T-Rittner:		3.17	58000	$5.71 \cdot 10^{-4}$	1.74
BaJ	dieses Modell	0.3242	6.16	39900	$7.67 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-1}$
	exp:			42000		$(2.7 \cdot 10^{-1})$
	T-Rittner		6.07	48100	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$8.43 \cdot 10^{-1}$

VII Zusammenfassung

VII Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird berichtet über den Aufbau eines neuartigen Molekülstrahlexperimentes, mit dessen Hilfe Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Rotationsübergängen im elektronischen Grundzustand von Hochtemperatur-Radikalen aus der Gruppe der Erdalkalimonohalogenide durchgeführt wurden.

Als Meßmethode wurde ein Laser-Mikrowellen-Doppelresonanz-Verfahren entwickelt, welches den Nachweis von Rotationsübergängen (Mikrowellenabsorption) über ein optisches Fluoreszenzsignal ermöglicht. Durch den Einsatz dieses Doppelresonanz-Verfahrens an einem Molekülstrahl konnten hochauflösende Rotationsspektren ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} \approx 15 \text{ KHz}$) mit extrem hoher Empfindlichkeit (weniger als 10^6 Moleküle im Anregungsvolumen) aufgenommen werden.

Die zu untersuchenden Calciummonohalogenid-Radikale CaX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) wurden in diesen Experimenten durch eine Gleichgewichtsreaktion des entsprechenden Dihalogenids mit metallischem Ca bei Temperaturen um $T = 1300 \text{ K}$ erzeugt.

In einem ersten Schritt wurden die Doppler-freien optischen Spektren des $\text{X}^2\Sigma \rightarrow \text{B}^2\Sigma$ Systems der genannten Moleküle aufgenommen und analysiert. Danach wurde mit Hilfe des Laser-Mikrowellen-Doppelresonanz-Verfahrens der Rotationsübergang $N = 2 \leftarrow 1$ vermessen, wobei zum ersten Mal die vollständige Auflösung der Hyperfeinstruktur dieses Übergangs gelang. An einzelnen Hyperfein-Komponenten des Rotationsüberganges wurden dann Stark-Effekt-Messungen durchgeführt.

Aus den gemessenen Stark-Verschiebungen wurden die elektrischen Dipolmomente des Ca^{35}Cl und des Ca^{79}Br bestimmt. Innerhalb der Auswertung war es erforderlich, zur Bestimmung der Energieeigenwerte der Moleküle im elektrischen Feld eine aufwendige Diagonalisierung des molekularen Hamilton-Operators durchzuführen. Es ergaben sich die folgenden Werte des elektrischen Dipolmomentes μ (v) im Vibrationszustand v :

$$\begin{aligned}\text{Ca}^{35}\text{Cl} \quad \mu(0) &= 4,274(20) \text{ D} \\ \mu(1) &= 4,281(20) \text{ D}\end{aligned}$$

$$\text{Ca}^{79}\text{Br} \quad \mu(0) = 4,364(20) \text{ D}$$

Ausgehend von der annähernd vollständig ionischen Bindung der Erdalkalimonohalogenide und in Anlehnung an das Rittner-Modell wird in dieser Arbeit ein neues elektrostatisches Bindungsmodell für diese Klasse von Verbindungen vorgestellt. In diesem neuen Modell wird die Verschiebung des am Metall-Ion lokalisierten Valenzelektrons durch das Feld des Liganden mit berücksichtigt. Die unter Verwendung dieses Modellpotentials errechneten Werte der spektroskopischen Konstanten und der molekularen Dipolmomente ergeben für die gesamte Klasse der Erdalkalimonohalogenide eine gute Übereinstimmung mit den bekannten, experimentell bestimmten Molekülkonstanten.

Anhang

- A Die Matrixelemente der Fein- und Hyperfeinwechselwirkung und des Stark-Effektes in einer $b_{\beta J}$ Basis
- B Liste der zitierten Literaturstellen

Anhang A : Matricelemente des molekularen Hamilton-Operators in der Basis $|(NS)JI, Fm_F\rangle$ des Hund'schen Kopplungsfalles $b_{\beta J}$

$$H_{\text{Mol}} = H_{\text{Rot}} + H_{\text{SR}} + H_{\text{HFS}} + H_{\text{Stark}}$$

H_{SR} = Elektronenspin-Rotationswechselwirkung

H_{Stark} = Wechselwirkung mit dem äußeren elektrischen Feld

H_{HFS} = Hyperfeinwechselwirkung

$$= H_{\text{FK}} + H_{\text{Dip}} + H_{\text{EQ}} + H_{\text{NI}}$$

mit H_{FK} = Fermi-Kontakt Wechselwirkung

H_{Dip} = Dipolare Kernspin-Elektronenspin Wechselwirkung

H_{EQ} = Kernquadrupol Wechselwirkung

1. Elektronenspin-Rotationswechselwirkung

$$\begin{aligned} \langle (NS)JI, Fm_F | H_{\text{SR}} | (N'S')J'I, F'm_F' \rangle &= \gamma_{\text{SR}} \cdot (-1)^{N+S+J} \cdot \left(N(N+1) \cdot (2N+1) \cdot S(S+1) \right. \\ &\quad \cdot (2S+1) \Big)^{1/2} \cdot \left\{ \begin{matrix} J & N & S \\ 1 & S & N \end{matrix} \right\} \cdot \delta_{NN'} \cdot \delta_{JJ'} \\ &\quad \cdot \delta_{FF'} \cdot \delta_{m_F m_F'} \end{aligned}$$

2. Fermi-Kontakt-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} \langle (NS)JI, Fm_F | H_{\text{FK}} | (N'S')J'I, F'm_F' \rangle &= A \cdot (-1)^{N+S+J+J'+I+F+1} \cdot \left((2J'+1) \cdot (2J+1) \right. \\ &\quad \cdot (2S+1) \cdot S(S+1) \cdot I(I+1) \cdot (2I+1) \Big)^{1/2} \\ &\quad \cdot \left\{ \begin{matrix} J' & S & N \\ S & J & 1 \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} F & J' & I \\ 1 & I & J \end{matrix} \right\} \\ &\quad \cdot \delta_{NN'} \cdot \delta_{FF'} \cdot \delta_{m_F m_F'} \end{aligned}$$

3. Dipolare Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} \langle (NS)JI, Fm_F | H_{Dip} | (N'S)J'I, F'm_F' \rangle = & 8 \cdot (-1)^{N+I+F+J'+1} \cdot \left[30 \cdot (2N'+1) \cdot (2I+1) \right. \\ & \cdot (2N+1) \cdot (2J'+1) \cdot (2J+1) \cdot S(S+1) \cdot I(I+1) \\ & \cdot (2S+1) \left. \right] \cdot \begin{pmatrix} N' & 2 & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left\{ \begin{matrix} F & J' & I \\ 1 & I & J \end{matrix} \right\} \\ & \cdot \begin{Bmatrix} N & N' & 2 \\ S & S & 1 \\ J & J' & 1 \end{Bmatrix} \cdot \delta_{FF'} \cdot \delta_{m_F m_F'} \end{aligned}$$

4. Kernquadrupol-Hyperfeinwechselwirkung

$$\begin{aligned} \langle (NS)JI, Fm_F | H_{EQ} | (N'S)J'I, F'm_F' \rangle = & 1/4 \cdot eqQ \cdot (-1)^{S+2J'+I+F} \\ & \cdot \left[(2N+1) \cdot (2N'+1) \cdot (2J'+1) \cdot (2J+1) \right]^{1/2} \\ & \cdot \begin{pmatrix} N' & 2 & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left\{ \begin{matrix} J' & N' & S \\ N & J & 2 \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} F & J' & I \\ 2 & I & J \end{matrix} \right\} \\ & \cdot \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \\ & \cdot \delta_{FF'} \cdot \delta_{m_F m_F'} \end{aligned}$$

5. Kernspin-Rotationswechselwirkung

$$\begin{aligned} \langle (NS)JI, Fm_F | H_{NI} | (N'S)J'I, F'm_F' \rangle = & C_I \cdot (-1)^{N+S+2J'+I+F+1} \\ & \cdot \left[(2J'+1) \cdot (2J+1) \cdot N(N+1) \cdot (2N+1) \right. \\ & \cdot (I+1)I \cdot (2I+1) \left. \right]^{1/2} \\ & \cdot \left\{ \begin{matrix} J' & N & S \\ N & J & 1 \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} F & J' & I \\ 1 & I & J \end{matrix} \right\} \\ & \cdot \delta_{NN'} \cdot \delta_{FF'} \cdot \delta_{m_F m_F'} \end{aligned}$$

6. Stark-Effekt

$$\begin{aligned}
 \langle (NS)JI, Fm_F | H_{\text{Stark}} | (N'S)J'I, F'm_F' \rangle = & \mu \cdot E \cdot (-1)^{F'+F+J'+J+I+S+1-m_F} \\
 & \cdot \left\{ (2F'+1) \cdot (2F+1) \cdot (2J'+1) \cdot (2J+1) \right. \\
 & \quad \left. \cdot (2N'+1) \cdot (2N+1) \right\}^{1/2} \\
 & \cdot \left\{ \begin{matrix} I & F' & J' \\ 1 & J & F \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} S & J' & N' \\ 1 & N & J \end{matrix} \right\} \\
 & \cdot \left(\begin{matrix} N & 1 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \cdot \left(\begin{matrix} F & 1 & F' \\ -m_F & 0 & m_F \end{matrix} \right)
 \end{aligned}$$

Die Bezeichnungen $\left(\begin{smallmatrix} a & b & c \\ e & f & g \end{smallmatrix} \right)$, $\left\{ \begin{smallmatrix} a & b & c \\ e & f & g \end{smallmatrix} \right\}$, $\left\{ \begin{smallmatrix} a & b & c \\ e & f & g \\ h & i & j \end{smallmatrix} \right\}$ stehen stell-

vertretend für die Wigner'schen 3j, 6j und 9j Symbole

Anhang B : Liste der zitierten Literaturstellen

- /BPF 81a/ P.F. Bernarth, R.W. Field, B. Pinchemel, Y. Lefebvre
und J. Schamps
J. Mol. Spectrosc. 88, 175 (1981)
- /BPF 81b/ P.F. Bernarth, R.W. Field und B. Pinchemel
J. Chem. Phys. 74, 5508 (1981)
- /BKa 72/ P. Brumer und M. Karplus
J. Chem. Phys. 58, 3903 (1972)
- /BKM 78/ L.E. Berg, L. Klynning und H. Martin
Phys. Script. 18, 61 (1978)
- /BKM 80a/ L.E. Berg, L. Klynning und H. Martin
Phys. Script. 21, 173 (1980)
- /BKM 80b/ L.E. Berg, L.Klynning und H. Martin
Phys. Script. 22, 216 (1980)
- /BMW 78/ J.M. Brown, H.Martin und F.D. Wayne
Chem. Phys. Lett. 55, 67 (1978)
- /Bois 69/ Lecoq de Boisbaudran
Compt. Rend. 69, 445 (1869)
- /BPF 81/ P.F. Bernarth, B. Pinchemel und R.W. Field
J. Chem. Phys. 74, 5508 (1981)
- /Car 74/ A. Carrington
" Microwave Spectroscopy of Free Radicals "
Academic Press , London New York 1974
- /CCG 81a/ W.J. Childs, D.R. Cok, L.S. Goodman und O.Poulsen
Phys. Rev. Lett. 47, 1389 (1981)

- /CCG 81b/ W.J. Childs, D.R. Cok, L.S. Goodman und G.L. Goodman
J. Chem. Phys. 75, 501 (1981)
- /CCG 81c/ W.J. Childs, D.R. Cok und L.S. Goodman
Can. J. Phys. 59, 1308 (1981)
- /CCG 82a/ W.J. Childs, D.R. Cok und L.S. Goodman
J. Chem. Phys. 76, 3993 (1982)
- /CCG 82b/ W.J. Childs, D.R. Cok und L.S. Goodman
J. Mol. Spectrosc. 95, 153 (1982)
- /CCG 82c/ W.J. Childs, D.R. Cok und L.S. Goodman
J. Opt. Soc. Am. 72, 717 (1982)
- /CGN 84/ W.J. Childs, L.S. Goodman, U. Nielsen und V. Pfeufer
J. Chem. Phys. wird veröffentlicht
- /Chi 83/ W.J. Childs
Comments At. Mol. Phys. 13, 37 (1983)
- /CGo 80a/ W.J. Childs und L.S. Goodman
Phys. Rev. Lett. 44, 316 (1980)
- /CGo 80b/ W.J. Childs und L.S. Goodman
Phys. Rev. A 21, 1216 (1980)
- /Dag 82/ P.J. Dagdigan
Chem. Phys. Lett. 88, 225 (1982)
- /DBF 80/ M. Dulick, P.F. Bernarth und R.W. Field
Can. J. Phys. 58, 703 (1980)
- /DCZ 73/ P.J. Dagdigan, H.W. Cruse und R. Zare
J. Chem. Phys. 60, 2330 (1973)

- /Dem 82/ W. Demtröder
" Laserspectroscopy "
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1982
- /DSW 77/ P.J. Domaille, T.C. Steimle, Ning Bew Wong und D.O. Harris
J. Mol. Spectrosc. 65, 354 (1977)
- /Dun 32/ J.L. Dunham
Phys. Rev. 41, 721 (1932)
- /EHo 76/ W. Ertmer und B. Hofer
Z. Phys. A 154, 460 (1976)
- /ETö 82/ W.E. Ernst und T. Törring
Phys. Rev. A 27, 875 (1982)
- /GCo 70/ W. Gorgy und R.L. Cook
" Microwave Molecular Spectroscopy "
John Wiley and Sons , New York 1970
- /GLu 78/ S. Gerstenkorn und P. Luc
" Atlas Du Spectre D' Absorption De La Molecule D' Iode "
Editions du CNRS, Paris 1978
- /GWi 75/ A.F. Greene und R.F. Wing
Astrophys. J. 200, 688 (1975)
- /Har 42/ R.E. Harrington,
Dissertation, Univ. of California 1942
- /HAY 83/ N. Honjôu, G.F. Adams und D.R. Yarkoni
J. Chem. Phys. 79, 4376 (1983)
- /HHe 79/ K.P. Huber und G. Herzberg
" Molecular Spectra and Molecular Structure IV,
Constants of Diatomic Moecules "
Van Nosrand Reinholt Company, New York 1979

- /Hil 68/ D.L. Hildenbrand
J. Chem. Phys. 48, 3657 (1968)
- /KEW 71/ L.B. Knight, W.C. Easley und W. Weltner jr.
J. Chem. Phys. 54, 322 (1971)
- /KMa 81/ L. Klynning und H. Martin
Phys. Script. 24, 33 (1981)
- /LBö 80/ Landolt-Börnstein
Atom- und Molekülphysik, I Atome und Ionen
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1980
- /Lon 30/ F. London
Z. Phys. 63, 245 (1930)
- /Mei 08/ C.F.O. Meisenbach
Z. Wiss. Phot. 6, 258 (1908)
- /MGM 33/ J.E. Mayer und M. Göppert-Mayer
Phys. Rev. 43, 605 (1933)
- /MSH 82/ K. Möller, H.-U. Schütze-Pahlman, J. Hoeft und T. Törring
Chem. Phys. 68, 399 (1982)
- /NDT 78/ J. Nakagawa, P.J. Domaille, T.C. Steimle und D.O. Harris
J. Mol. Spectrosc. 70, 374 (1978)
- /Olm 08/ C.M. Olmstedt
Z. Wiss. Phot. 4, 293 (1908)
- /Pau 27/ L. Pauling
Proc. R. Soc. 114, 191 (1927)
- /RBF 81/ D.E. Reisner, P.F. Bernarth und R.W. Field
J. Mol. Spectrosc. 89, 107 (1981)

- /RGH 75/ S.D. Rosner, T. D. Gaily und R.A. Holt
Phys. Rev. Lett. 35, 785 (1975)
- /Rit 51/ E.S. Rittner
J. Chem. Phys. 19, 1030 (1951)
- /Ros 70/ B. Rosen, Herausgeber
" Selected Constants " Band 17
Pergamon Press Oxford, New York, Toronto 1970
- /San 40/ R.F. Sanford
Publ. Astr. Soc. Pacific 52, 325 (1940)
- /Sch 59/ C. Schlier
Z. Phys. 154, 460 (1959)
- /TEK 84/ T. Törring, W.E. Ernst und S. Kindt
Chem. Phys. wird veröffentlicht
- /WBa 28/ O.H. Walters und S. Barrat
Proc. R. Soc. A 118, 120 (1928)
- /Wit 78/ H. Witek
Dissertation FB Physik, Freie Universität Berlin
- /ZSH 73/ R.N. Zare, A.L. Schmeltekopf, W.J. Harrop
und D.L. Albritton
J. Mol. Spectrosc. 46, 37 (1973)

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Sonderforschungsbereich 161, durchgeführt.

Herrn Professor Dr. T. Törring bin ich dafür, daß ich diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen konnte und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Hoeft/Törring möchte ich danken für ihre aktive Unterstützung und ihre ständige Bereitschaft zu fruchtbaren Diskussionen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Angestellten aus der mechanischen Werkstatt, dem Elektroniklabor, dem Zeichenbüro und dem Sekretariat.

Lebenslauf

zur Person :

Name : Stefan Kindt
geboren : 16. April 1955 in Fürstenberg/Havel
Familienstand : verheiratet, ein Kind

Ausbildung :

1961 - 1965 1. Grundschule in Berlin-Steglitz
1965 - 1974 Französisches Gymnasium Berlin
 Abitur
SS74 - WS80 Physikstudium an der Freien Universität, Berlin
WS76 - WS77 Physikstudium am University College, London
Dez. 1980 Diplom der Physik am Institut für Atom- und
 Festkörperphysik
 Thema der Diplomarbeit: "Zweiphotonen-Spektroskopie
 an Xenon Atomen und Molekülen mit Hilfe eines gepulsten
 Farbstofflaser-Verstärker-Systems"
 Leitung Prof. Dr. E. Matthias
seit Apr. 1981 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
 Molekülphysik der FU Berlin

D. GRÄBNER

Dissertations- u. Offsetdruckerei

Gotenstraße 3

8602 Altendorf bei Bamberg

Telefon 09545 / 87 91

